
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06272286 7

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1846.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

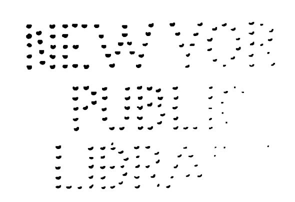
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUIL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME SEIZIÈME.



PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie,
Libraires des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1846.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES ÉTHERS CHLORÉS;

PAR M. J. MALAGUTI,

Professeur de Chimie à la faculté des Sciences de Rennes.

PREMIÈRE PARTIE.

En terminant mon Mémoire sur l'éther chloroxalique et ses dérivés (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIV, p. 74), je me proposai d'examiner plus tard si l'éther perchloré était de l'éther sulfurique contenant du chlore à la place d'hydrogène, et si les éthers composés perchlorés renfermaient de l'éther perchloré.

Depuis la publication de ce travail, bien des obstacles m'ont empêché de tenir l'espèce d'engagement que j'avais pris vis-à-vis des chimistes; mais, aujourd'hui, je crois pouvoir enfin établir que l'éther perchloré n'a aucune propriété essentiellement chimique qui le rende comparable à

l'éther sulfurique; que tous ses caractères le rapprochent singulièrement du sesquichlorure de carbone de M. Faraday (C^4Cl^6), et que les éthers composés ne renferment point d'éther perchloré.

La formation de l'éther perchloré est due, ainsi que les expériences de M. Regnault l'ont prouvé (*Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. LXXI, p. 353), à l'action du chlore sec sur l'éther sulfurique anhydre, sous l'influence successive de la lumière diffuse et directe.

Pendant longtemps j'ai cru que la lumière d'été outrait l'action du chlore jusqu'à chasser l'oxygène de l'éther sulfurique, et qu'on ne pouvait préparer l'éther perchloré qu'en hiver. Ma croyance était fondée sur ce que, ayant inutilement essayé quatre fois de préparer en été l'éther perchloré, j'avais toujours obtenu du sesquichlorure de carbone, tandis que deux fois dans l'hiver j'avais obtenu de l'éther perchloré; mais, vers la fin du mois de juin de cette année (1844), ayant voulu préparer du sesquichlorure de carbone par la chloruration de l'éther sulfurique, je fus tout étonné d'obtenir de l'éther perchloré, avec un peu de sesquichlorure de carbone. Ce résultat, en opposition directe avec ceux obtenus pendant plusieurs années m'engagea à examiner comparativement toutes les circonstances des différentes opérations, et je trouvais que, dans toutes les expériences faites pendant l'été, et qui, la dernière exceptée, m'avaient donné du sesquichlorure, le chlore ne devait avoir été desséché que d'une manière incomplète, vu qu'il ne traversait qu'une éprouvette étranglée remplie de chlorure de calcium; tandis que, dans la dernière opération qui m'avait donné de l'éther perchloré, le chlore avait été desséché en traversant un système de tubes à chlorure de calcium, dont le développement total était environ de 3 mètres.

Cette observation m'engagea à soumettre deux portions du même éther sulfurique parfaitement anhydre à l'action

du chlore en présence de la lumière directe d'été (du 15 juillet au 15 août).

Dans un des appareils, le chlore était desséché en traversant une colonne de chlorure de calcium de 3 mètres, et dans l'autre appareil, le chlore se desséchait en traversant une éprouvette étranglée, remplie de chlorure de calcium.

Il est évident qu'en opérant de cette manière, si mon observation était juste, je devais obtenir du sesquichlorure de carbone dans le cas où le chlore était incomplétement desséché, et de l'éther perchloré dans le cas où le chlore était absolument sec. Mais le résultat fut diamétralement opposé à mes prévisions, j'obtins de l'éther perchloré, mêlé à un peu de sesquichlorure, dans le cas du chlore mal desséché; et j'obtins du sesquichlorure mêlé à un peu d'éther perchloré, dans le cas du chlore parfaitement sec.

L'éther perchloré peut donc être préparé pendant l'été, quand même le chlore ne serait pas absolument sec; il faut seulement ne pas oublier que la réussite de la préparation dans cette saison est fortuite.

Mais, si je ne suis pas parvenu à découvrir les conditions qui, pendant l'été, donnent tantôt du sesquichlorure de carbone, tantôt de l'éther perchloré, j'ai pu, en revanche, me rendre compte de la manière dont s'opère le phénomène du déplacement de l'oxygène par le chlore.

L'éther sulfurique peut se transformer en sesquichlorure de carbone, voilà le fait; mais sous quelle forme l'oxygène s'en va-t-il? est-ce à l'état de gaz, ou bien sous la forme d'une combinaison chloroxydée ou chloroxycarbonée? Dans cette transformation de l'éther sulfurique, doit-on voir seulement l'affinité du chlore prévaloir sur celle de l'oxygène, ou bien doit-on voir un concours d'affinités distinctes, mais agissant simultanément?

Il est de fait que, dans le cas où l'éther sulfurique se transforme en sesquichlorure de carbone, ce dernier corps

ne se produit point, à beaucoup près, dans les proportions indiquées par la théorie, en supposant une élimination pure et simple d'oxygène : ce qui pourrait bien faire croire que cette transformation n'est point le résultat d'un phénomène aussi simple que la comparaison des formules paraît l'indiquer. En effet, il suffit de remplacer, par la pensée, la molécule d'oxygène, qui est dans l'éther perchloré, par une molécule de chlore, pour avoir le sesquichlorure de carbone :

Éther perchloré...........	$C^4 Cl^5 O$,
Sesquichlorure de carbone.	$C^4 Cl^5 Cl$.

Si l'on introduit dans une cornue le liquide qui accompagne le sesquichlorure de carbone, lors de sa formation par l'action de la lumière sur l'éther, et que l'on distille lentement, on verra se condenser dans le récipient un liquide fumant, doué d'une odeur suffocante : ce liquide, versé dans l'eau, tombe au fond; mais, peu à peu, il s'y dissout, et la dissolution est inodore, renferme beaucoup d'acide chlorhydrique et un autre acide chloré. Si, au lieu de verser le liquide fumant dans l'eau, on le verse dans une petite quantité d'alcool, la masse s'échauffe au point d'entrer en vive ébullition, ce qui n'arrive pas si la masse de l'alcool est comparativement très-forte. Verse-t-on de l'eau sur la dissolution alcoolique, une huile éthérée, d'une odeur agréable, tombe au fond, et cette huile partage, avec les éthers composés, la propriété de se décomposer, par l'action des alcalis, en alcool et en un acide.

Mais commençons par bien connaître la composition de ce liquide fumant, pour pouvoir nous rendre compte aisément des réactions que nous venons d'indiquer.

La portion qui passe la première, lors de la distillation du liquide qui accompagne le sesquichlorure de carbone brut, renferme une grande quantité de ce dernier corps : il faut donc répéter les distillations jusqu'à ce que la dis-

solution du produit dans l'eau soit parfaitement limpide, point très-difficile à atteindre sans éprouver des pertes considérables.

Ce liquide, à son maximum de pureté, est limpide, incolore et fumant; rougit le papier de tournesol humide, et ne rougit qu'après quelques instants de contact le papier de tournesol bien sec. Placé sur le bout de la langue, il fait éprouver une sensation prononcée de sécheresse, ensuite une très-forte cuisson, et la partie touchée devient blanche. Son point d'ébullition est à + 118 degrés (1); sa densité déterminée à + 18 = 1,603.

En voici l'analyse :

I. $0^{gr},207$ de matière ont donné 0,654 de chlorure d'argent; 0,602 ont donné 0,278 d'acide carbonique et 0,004 d'eau.

II. $0^{gr},331$ de matière ont donné 1,046 de chlorure d'argent; 0,512 ont donné 0,244 d'acide carbonique et 0,005 d'eau.

Ce qui donne :

	I.	II.	Moyenne.
Chlore........	77,93	77,91	77,92
Carbone.......	12,59	12,98	12,78
Oxygène	9,48	9,11	9,30
	100,00	100,00	100,00

La formule atomique que l'on peut déduire de ces rapports est la suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^2..........	150,0	13,21	12,78
Cl^2.........	885,2	77,97	77,92
O^1..........	100,0	8,82	9,30
	1135,2	100,00	100,00

Maintenant, si, pour mieux saisir le rapport qui peut exister entre cette matière, le sesquichlorure de carbone et l'éther perchloré qui leur donne naissance, on double

(1) Dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XIX, page 577, on lit que ce corps (aldéhyde chloré) bout entre + 100 et + 105 degrés. C'est une erreur d'impression, on doit lire *entre* 115 et 120 degrés.

cette dernière formule, on pourra construire cette équation:

Éther perchloré.. $2\,C^4Cl^6O$ { Sesquichlorure de carbone... C^4Cl^6, Matière complémentaire..... $C^4Cl^4O^2$.

La composition de cette matière complémentaire rappelle de l'aldéhyde normal

$$C^4H^4O^2.$$

Il faut voir si ses propriétés chimiques permettront de la considérer comme de l'aldéhyde chloré.

Commençons d'abord par déterminer la densité de sa vapeur :

Excès du poids du ballon......	1gr,341
Thermomètre................	+ 18°,5
Baromètre..................	745mm
Température du bain...... ...	+ 185°
Volume du ballon............	370cc.
Air resté dans le ballon........	
Poids du litre................	8gr,230
Densité......................	6gr,320.

Le calcul donne pour

4 vol. de vapeur de carbone......	3,371
8 vol. de chlore................	19,520
2 vol. d'oxygène................	2,205
	25,096

$$\frac{25,096}{4} = 6,274$$

En affectant à cette matière la même formule de l'aldéhyde normal, on trouve que le mode de condensation des éléments est le même pour les deux substances.

Examinons maintenant l'action de l'eau sur cette nouvelle matière : le résultat de l'action de l'eau est la formation d'acide chlorhydrique et d'un acide chloré.

Il m'a été facile de constater que cet acide chloré n'est autre chose que de l'acide chloracétique. En effet, j'ai versé sur une dissolution aqueuse de ce liquide, que j'appellerai *aldéhyde chloré,* du nitrate d'argent pour éliminer tout l'acide chlorhydrique. Après avoir séparé le chlorure d'ar-

gent par la filtration, j'ai versé sur la liqueur filtrée du carbonate de potasse pour précipiter tout l'oxyde d'argent: de cette manière, il ne m'est resté dans le liquide que du nitrate, du carbonate de potasse et le sel à acide chloré.

Par la dessiccation à + 100 degrés, et des traitements réitérés à l'alcool absolu, je suis parvenu à isoler un sel d'aspect fibreux, doué de la propriété de faire une sorte d'explosion dès qu'on l'expose à une faible chaleur, propriété qui est caractéristique pour les chloracétates alcalins. Au surplus, si l'on fait bouillir dans une cornue, jointe à un récipient, ce sel chloré avec un excès de potasse, et si l'on a la précaution d'opérer sur une quantité assez forte, on trouvera dans le produit de la distillation une petite quantité d'une huile ayant l'odeur du chloroforme, et se décomposant, par l'alcool potassique, en chlorure de potassium et en formiate de potasse. Dans le résidu de la distillation, on trouvera également du formiate de potasse, reconnaissable à une foule de caractères bien connus par tous les chimistes.

Malgré toutes ces indications de la présence de l'acide chloracétique, j'ai voulu néanmoins déterminer la potasse du sel supposé être du chloracétate de potasse. Pour cela, j'en ai mêlé $0^{gr},421$ desséché à l'air, avec quelques grammes d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique : j'ai calciné et détruit le bisulfate de potasse par le carbonate d'ammoniaque. Le résidu formé de sulfate de potasse a été trouvé égal à 0,174, ce qui correspond à 22,34 pour 100 de potasse. On sait, par l'analyse de M. Dumas, que le chloracétate de potasse renferme 22,4 pour 100 de potasse.

Pour dernière preuve de la formation de l'acide chloracétique par l'action de l'eau sur l'aldéhyde chloré, j'ai voulu isoler l'acide chloracétique en condensant dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de potasse, l'eau qui avait servi à décomposer une certaine quantité d'aldéhyde chloré. J'ai pu obtenir ainsi une masse formée par des grandes lames très-brillantes, tombant facilement en déli–

quescence, dont la dissolution, bouillie avec de l'ammoniaque, a produit du chloroforme; en un mot, ces cristaux avaient toutes les propriétés, sans exception, de l'acide chloracétique.

Passons à l'action de l'alcool sur l'aldéhyde chloré. Quand on verse un peu d'alcool sur de l'aldéhyde chloré, la température s'élève au point que toute la masse entre en vive ébullition, et si l'on ne refroidit pas promptement, tout est converti en vapeur; mais si, au contraire, on verse l'aldéhyde chloré peu à peu dans une certaine quantité d'alcool, la réaction s'opère d'une manière lente, et la température s'élève à peine : verse-t-on de l'eau sur la dissolution alcoolique, il se dépose une huile à odeur agréable, laquelle, après avoir été bien lavée et desséchée par du chlorure de calcium, est parfaitement neutre. Bouillie avec une dissolution de potasse, cette huile se décompose; de l'alcool est mis en liberté, il se forme du chlorure de potassium, et dans le résidu on trouve de l'acide formique. Voici son analyse :

0gr,211 de matière ont donné 0,474 de chlorure d'argent; 0,412 ont donné 0,372 d'acide carbonique et 0,098 d'eau.

Ces rapports se laissent représenter par

		Calculé.	Trouvé.
C^4............	600,00	25,11	24,62
H^5............	62,50	2,61	2,64
Cl^2............	1327,92	55,56	55,41
O^4............	400,00	16,72	17,33
	2390,42	100,00	100,00

Mais cette composition est celle de l'éther chloracétique qui, suivant l'analyse de M. Dumas, est représenté par

$$C^4Cl^2H^2O^4.$$

L'eau et l'alcool, en agissant sur l'aldéhyde chloré, lui enlèvent donc du chlore en lui donnant de l'oxygène, et l'acidifient. En effet, on a pour l'eau

$$\underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^4Cl^4O^2} + \underset{\text{Eau.}}{2HO} = \underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^4Cl^2HO^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{ClH.}$$

Pour l'alcool on a

$$C^4Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = C^4Cl^3H^5O^4 + ClH.$$

Aldéhyde chloré. Alcool. Éther chloracétique. Acide chlorhydrique.

L'aldéhyde chloré, mis en contact avec de l'ammoniaque gazeuse ou liquide, se solidifie immédiatement avec dégagement de chaleur. Si l'on traite par l'éther la masse solidifiée, une portion seulement se dissout. La portion non dissoute est du sel ammoniac : la portion dissoute, on peut l'obtenir par l'évaporation spontanée de l'éther, sous forme d'écailles qui, dissoutes dans l'eau bouillante, prennent, par le refroidissement, la forme de lames rectangulaires.

Cette substance est le chloracétamide, reconnaissable aux réactions caractéristiques qui seront décrites plus tard dans la seconde partie de ce Mémoire.

Il est facile de se rendre compte de la formation du chloracétamide

$$C^4Cl^4O^2 + 2AzH^3 = C^4Cl^3O^2AzH^2 + H^4AzCl.$$

Aldéhyde chloré. Ammoniaque. Chloracétamide. Chlorure d'ammonium.

Tout à l'heure, nous verrons des nouveaux faits qui permettront d'admettre, non-seulement que la transformation de l'éther en sesquichlorure de carbone est un phénomène de dédoublement, mais que la molécule dédoublée est l'éther perchloré C^4Cl^5O, probablement à l'état naissant.

Quant à l'aldéhyde chloré, je n'oserais pas décider si sa constitution moléculaire est la même que celle de l'aldéhyde normal. On ne peut pas se dissimuler la grande différence qu'il y a entre la manière dont ces deux corps s'acidifient. L'aldéhyde normal s'acidifie par simple addition d'oxygène, tandis que l'aldéhyde chloré s'acidifie par substitution d'oxygène au chlore et par assimilation des éléments de l'eau.

L'éther perchloré qui a servi à toutes mes expériences a la composition et le point de fusion déjà déterminés par

M. Regnault, c'est-à-dire C^4Cl^5O pour la composition, et + 69 pour le point de fusion. Sa densité à + 14°,5 est de 1,900; sa forme cristalline est l'octaèdre régulier. Vers + 300, il entre en ébullition et se décompose en deux produits : l'un desquels est solide et cristallin, et représente plus de la moitié du poids de l'éther perchloré employé ; l'autre produit est liquide et a l'odeur caractéristique de l'aldéhyde chloré.

Cette décomposition s'effectue d'une manière si nette, que la masse de l'éther en ébullition reste incolore jusqu'à la dernière portion, et aucun autre produit ne vient en compliquer le résultat, quel que soit le moment de l'opération. Verse-t-on de l'eau sur le produit de la distillation, la portion liquide s'y dissout peu à peu en perdant son odeur suffocante, tandis que le produit solide reste indissous, et on peut l'obtenir très-pur par des lavages et quelques cristallisations dans l'alcool.

Cette matière cristalline a toutes les propriétés du sesquichlorure de carbone (C^4Cl^6) ; elle en a en outre la composition. En effet :

I. 0gr,392 de cette matière cristalline ont donné 1,432 de chlorure d'argent.

II. 1gr,202 de cette même matière, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,457 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.
C^4.....	300,00	10,16	10,00
Cl^6.....	2655,60	89,84	90,11

J'ai dit plus haut que le liquide qui accompagne le sesquichlorure de carbone dans la décomposition ignée de l'éther perchloré perd l'odeur suffocante d'aldéhyde chloré en se dissolvant dans l'eau : cela indique une décomposition. En effet, si l'on examine l'eau qui a servi à isoler le sesquichlorure de carbone, on y trouve, outre une quantité considérable d'acide chlorhydrique, encore un autre acide que

l'on peut isoler par le vide, et qui n'est autre chose que de l'acide chloracétique.

Une température de + 300 degrés environ agit donc précisément comme la lumière d'été dans quelques circonstances non encore bien déterminées. Dans les deux cas, on obtient deux corps dont la composition collective représente exactement la molécule d'où ils dérivent.

Je ferai remarquer, à cette occasion, que l'identité des résultats obtenus sous les influences séparées d'une température de + 300 degrés environ et de certaines actions s'exerçant pendant l'été, paraît rendre probable que, dans ce dernier cas, c'est bien l'éther perchloré à l'état naissant qui se dédouble, et non pas l'éther sulfurique affecté par le chlore d'une manière spéciale.

La décomposition ignée de l'éther perchloré ressemble à la décomposition ignée de l'éther hydriodique, observée pour la première fois par M. Gay-Lussac, et examinée à fond dans ces derniers temps par M. E. Kopp.

L'éther hydriodique, à une température élevée, se décompose en gaz oléfiant, hydriogène et hydriodate d'iodure d'aldéhydène. Si l'on songe que le sesquichlorure de carbone est considéré généralement par les chimistes comme étant du chlorure de carbone, plus du chlore, il sera facile de construire comparativement deux équations en apparence très-semblables :

$$\underset{\text{Éther hydriodique.}}{2C^4H^5Io^1} = \begin{cases} \text{Gaz oléfiant.} \\ C^4H^4 + H^2 \text{ hydrogène,} \\ C^4H^4Io^2 \\ \text{Hydriodate d'iodure d'aldéhydène.} \end{cases}$$

$$\underset{\text{Éther perchloré.}}{2C^4Cl^5O^1} = \begin{cases} \text{Chlorure de carbone.} \\ C^4Cl^4 + Cl^2 \text{ chlore,} \\ C^4Cl^4O^2. \\ \text{Aldéhyde chloré.} \end{cases}$$

Mais cette ressemblance n'est qu'illusoire, car $C^4H^4Io^2$ n'a de commun avec $C^4Cl^4O^2$ que la formule brute : en outre, nous verrons plus tard qu'il est très-probable que les

produits de la décomposition ignée de l'éther perchloré sont des produits secondaires provenant de la réaction réciproque des produits immédiats qui échappent à l'observation ; tandis que rien n'empêche de voir, dans les produits de la décomposition ignée de l'éther hydriodique, des véritables produits directs et immédiats.

Enfin, je terminerai tout ce que j'ai à dire sur la décomposition ignée de l'éther perchloré, en faisant remarquer que l'on trouve directement une confirmation de la manière nette dont cette décomposition s'effectue dans le dosage du sesquichlorure de carbone, que l'on obtient dans la distillation d'une quantité connue d'éther perchloré.

Si de deux molécules d'éther perchloré, $2C^4Cl^5O$, une se transforme en sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, et l'autre en aldéhyde chloré, $C^4Cl^4O^2$, il est évident que 100 parties d'éther perchloré doivent fournir 56,54 de sesquichlorure ; car on a :

C^8..........	600			
Cl^{10}..........	4426		C^4.......	300,0
O^2..........	200		Cl^6......	2655,6
	5226	:		2955,6 :: 100 : 56,54

Voici maintenant l'expérience. Dans une petite cornue en communication avec un récipient renfermant de l'eau, j'ai introduit $3^{gr},011$ d'éther perchloré fondu ; j'ai chauffé avec beaucoup de ménagement pour éviter que de l'éther ne fût entraîné dans le récipient. Le produit de la distillation est tombé dans l'eau du récipient, et en partie il est resté adhérent au col de la cornue. La distillation terminée, j'ai versé de la nouvelle eau dans le récipient, de manière à ce que le bec de la cornue y plongeât : c'est ainsi que j'ai pu remplir d'eau la cornue, par suite du vide qui s'y est formé à cause du refroidissement. La plus grande partie du produit adhérent aux parois de la cornue est tombé dans le récipient ; et la petite portion qui a persisté a été enlevée plus

tard par un peu d'alcool que l'on a ajouté à l'eau ; on a filtré, lavé, jusqu'à ce que l'eau ne fût plus acide, et abandonné le filtre pendant longtemps à une forte pression, entre des feuilles de papier buvard.

Le sesquichlorure de carbone a été trouvé égal à $1^{gr},709 = 56,750$. Ainsi, l'équation indiquée par la composition des produits de la décomposition ignée de l'éther perchloré est confirmée par la détermination directe du poids d'un de ces produits (1).

Le chlore sec, à la température de + 100 degrés, sous l'influence de la lumière solaire, n'a aucune action sur l'éther perchloré ; du moins, tel est le résultat négatif que j'ai obtenu en opérant pendant plusieurs heures.

Le potassium n'a d'action sur l'éther perchloré qu'à la température voisine de la décomposition de l'éther même. Dès qu'on approche de + 300 degrés, il y a une forte détonation, même en opérant sur de petites quantités.

Les acides chlorhydrique et azotique n'ont aucune action sur l'éther perchloré : il n'en est pas de même de l'acide sulfurique monohydraté. L'action que cet acide exerce sur l'éther perchloré est extrêmement lente, mais elle paraît très-nette. Dès qu'un mélange d'acide sulfurique et d'éther perchloré est porté à la température de + 240 degrés, une ébullition se manifeste, et il se dégage d'abord de l'aldéhyde chloré, et ensuite des vapeurs très-âcres et très-

(1) Il me semble que le meilleur procédé pour préparer l'acide chloracétique en grande quantité et assez vite, c'est de faire agir du chlore sur l'éther sulfurique. Ou l'on obtient du sesquichlorure de carbone, et alors l'eau qu'on laisse séjourner dans les flacons où se trouve ce produit brut, n'est qu'une dissolution d'acide chloracétique et d'acide chlorhydrique ; ou l'on obtient de l'éther perchloré, et alors en le distillant et en faisant arriver le produit de la distillation dans l'eau, on a encore une dissolution d'acide chloracétique et d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, il suffira de se servir du vide en présence d'acide sulfurique et de potasse, pour obtenir l'acide chloracétique à un grand état de pureté. Ce procédé offre, en outre, l'avantage d'obtenir, comme produit secondaire, une quantité considérable de sesquichlorure de carbone.

fumantes. L'eau qui dissout ces vapeurs renferme de l'acide sulfurique, de l'acide chloracétique et de l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, tout l'éther perchloré qui n'a pas été attaqué, c'est-à-dire la plus grande partie, se solidifie au bout d'un certain temps.

Il paraît que la molécule d'eau de l'acide sulfurique hydraté contribue à la transformation de l'éther perchloré en aldéhyde chloré, tandis que l'acide chlorhydrique se dégage avec l'acide sulfurique rendu anhydre. Voici de quelle manière on peut se rendre compte de cette réaction par les formules

C^4Cl^5O	+	$HOSO^3$	=	$C^4Cl^4O^2$	+	HCl	+	SO^3.
Éther perchloré.		Acide sulfurique hydraté.		Aldéhyde chloré.		Acide chlorhydrique.		Acide sulfurique.

L'ammoniaque est sans action sur l'éther perchloré. Du moins n'ai-je rien remarqué en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'éther perchloré. Il en a été de même lorsqu'au lieu d'une dissolution alcoolique, je me suis servi d'éther fondu. Cependant il est facile de prévoir que, si l'on élève la température de l'éther fondu jusqu'à la décomposition, il doit y avoir action et formation de chloracétamide; mais, dans ce cas, ce n'est pas sur l'éther perchloré qu'agit l'ammoniaque, mais bien sur un des produits de sa décomposition ignée, l'aldéhyde chloré.

La potasse dissoute dans l'alcool exerce une action extrêmement lente sur l'éther perchloré, et le résultat de cette action est compliqué par celui provenant de l'action de la potasse sur l'alcool.

Dans une cornue jointe à un récipient, j'ai fait bouillir, pendant longtemps, de l'éther perchloré avec une dissolution alcoolique de potasse; la portion distillée n'est que de l'alcool pur; dans la cornue, c'est à peine si l'on voit une couche excessivement légère de chlorure de potassium. Par le refroidissement, la presque totalité de l'éther cristallise :

dans les eaux mères, on trouve du formiate de potasse. Cela pourrait faire croire qu'il s'est formé de l'acide chloracétique, et celui-ci, à son tour, aurait été décomposé en chloroforme et ensuite en acide formique. Mais comment pourrait-on distinguer si l'acide formique, qui se forme dans cette expérience, provient d'une série de transformations de l'éther perchloré, ou bien de l'action de la potasse sur l'alcool?

Mais de tous les réactifs, celui qui agit d'une manière franche et nette est le monosulfure de potassium. Le bisulfure agit, lui aussi, d'une manière décidée, mais complexe, et comme les résultats fournis par l'action du bisulfure impliquent ceux du monosulfure, je me suis limité à examiner ces derniers comme étant les plus clairs.

L'éther perchloré, soumis à l'action d'une certaine proportion de monosulfure de potassium, perd 2 équivalents de chlore qui se combinent au potassium, tandis que le soufre équivalent est mis en liberté, et il se forme un nouveau produit (C^4Cl^8O) qui représente de l'éther perchloré, moins 2 molécules de chlore. Il n'y a rien de plus facile que de constater la mise en liberté du soufre.

Que l'on ajoute à une dissolution alcoolique de 12 grammes de monosulfure de potassium 20 grammes d'éther perchloré, et qu'on chauffe ce mélange ; dès que la dissolution de l'éther perchloré commence à s'opérer, on voit se manifester dans la masse un trouble dû à la formation d'un peu de chlorure de potassium. Pendant l'ébullition, le liquide se fonce notablement, et la formation du chlorure alcalin devient considérable. Au lendemain, le liquide est devenu jaune d'or, de rouge brun qu'il était, et l'on trouve un abondant précipité de chlorure de potassium surmonté par des grandes lames de soufre. Qu'on décante le liquide et qu'on l'étende avec de l'eau, il deviendra latigineux ; et par le repos, il déposera une huile jaunâtre très-aromatique, que l'on purifiera par des moyens convenables.

J'ai indiqué ces proportions pour constater la mise en liberté du soufre, mais elles ne conviennent pas pour préparer le corps qui représente de l'éther en partie déchloruré.

Voici les meilleures proportions pour préparer cette nouvelle substance : 50 parties de monosulfure de potassium, 16 parties d'éther perchloré, 200 parties d'alcool à 95 degrés centésimaux. Dès que la réaction est terminée, on décante le liquide et on l'étend d'eau. L'huile qui se dépose, après un long repos, renferme de l'éther perchloré non encore attaqué; il faut, par conséquent, lui faire subir un nouveau traitement, en employant seulement la moitié des proportions indiquées d'alcool et de monosulfure. L'huile, débarrassée ainsi d'éther perchloré, renferme du soufre et une matière à odeur alliacée. On la fait bouillir successivement avec une dissolution de potasse et avec de l'acide nitrique, on lave à grande eau et l'on dessèche dans le vide; enfin on distille deux à trois fois successivement, on lave et l'on dessèche de nouveau dans le vide.

Cette matière, ainsi préparée, est limpide, incolore, douée d'une odeur extrêmement agréable qui rappelle la reine des prés (*Spiræa ulmaria*), d'une saveur sucrée; sa densité, déterminée à +21 degrés, est égale à 1,654. Elle entre en ébullition à +210 degrés, et, à mesure qu'elle bout, elle se colore légèrement et laisse un petit résidu noir. La portion distillée est cependant pure, dès qu'on l'a lavée; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, où elle peut être conservée. Il n'en est pas ainsi pour l'air. Par une longue exposition à l'air, elle perd son odeur suave, devient fumante et acide, en un mot elle s'altère. Les alcalis et l'acide nitrique ordinaire ne l'attaquent point. L'acide nitrique d'une densité de 1,5, aidé par la chaleur, l'attaque avec énergie, en la décomposant profondément; car, parmi les produits de cette action, on remarque de l'acide carbonique.

Voici les résultats de son analyse :

I. $0^{gr},795$ de matière pure ont donné 0,498 d'acide carbonique; 0,354 ont produit 1,096 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},688$ de matière ont donné 0,436 d'acide carbonique; 0,401 ont donné 1,252 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone..	17,08	17,28	17,180
Chlore..............	76,35	76,90	76,625
Oxygène....	6,57	5,82	6,195
	100,00	100,00	100,000

Ces rapports amènent à la formule :

		Calculé.	Trouvé.	
C^4..........	300	17,36	17,180	
Cl^8.........	1327	76,84	76,625	$= C^4Cl^8O$.
O^1..........	100	5,80	6,195	
	1727	100,00	100,000	

Cette réaction, qui peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther perchloré.}}{C^4Cl^{10}O} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{2SK} = \underset{\text{Nouvelle matière.}}{C^4Cl^8O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{ClK} + \underset{\text{Soufre.}}{2S}.$$

rappelle le sesquichlorure de carbone. On sait, par les expériences de M. Regnault, que le sulfure de potassium enlève au sesquichlorure de carbone (C^4Cl^6) 2 molécules de chlore, et met en liberté le chlorure de carbone (C^4Cl^4).

Voyons si dans l'étude de ce nouveau corps, que j'appellerai *chloroxéthose*, suivant les principes reçus dans la nomenclature de cette sorte de matières, on trouvera des faits qui fassent ressortir encore mieux une analogie entre lui et le chloréthose (chlorure de carbone C^4Cl^4). On sait que, lorsqu'on expose du chloréthose (C^4Cl^4) à l'action de la lumière directe, dans une atmosphère de chlore sec, il se reproduit du chlorure de chloréthose (sesquichlorure de carbone $C^4Cl^4+Cl^2$); or, si l'on expose à la lumière solaire, dans une atmosphère de chlore sec, du chloroxéthose

(C^4Cl^8O), au bout de quelques jours d'insolation, on voit paraître des cristaux dans le liquide, lequel se fige immédiatement si l'on chasse l'excès de chlore. Cette masse, cristallisée plusieurs fois, donne un produit dont la forme et les propriétés sont les mêmes que celles de l'éther perchloré.

Quant à la composition, voici les résultats de l'analyse :

I. 0gr,301 de matière ont donné 1,029 de chlorure d'argent, 84,33 de chlore.

II. 0gr,905 de matière ont donné 0,379 d'acide carbonique, 11,42 de carbone.

L'éther perchloré est composé de :

	Calculé.	Trouvé.	
Carbone..........	11,48	11,42	= C^4Cl^8O.
Chlore..........	84,69	84,33	
Oxygène..........	3,83	4,25	

D'après les expériences de M. Kolbe, de Marbourg, le chlorure de carbone C^4Cl^4, ou chloréthose, recouvert d'une couche d'eau, et exposé, dans une atmosphère de chlore, à la lumière directe, se transforme en sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, avec production d'acide chloracétique et d'acide chlorhydrique. Ce chimiste explique la production de l'acide chloracétique en admettant l'action de l'eau sur une portion de sesquichlorure naissant. En effet,

$$C^4Cl^4Cl^2 + 4HO = C^4Cl^3HO^4 + 3HCl.$$

Que l'on expose du chloroxéthose C^4Cl^8O, sous une couche d'eau, dans une atmosphère de chlore, à la lumière directe, il se transformera en éther perchloré, avec production d'acide chlorhydrique et d'acide chloracétique.

En effet, si après que le chloroxéthose est devenu cristallin, et que toute absorption de chlore a cessé, on met l'eau qui recouvre ces cristaux dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de potasse, on obtiendra une belle cristallisation d'acide chloracétique, impossible à méconnaître à cause de ses caractères tranchés.

Je dirai donc que, de même que le sesquichlorure de car-

bone, ou chlorure de chloréthose (C^4Cl^4, Cl^2) à l'état naissant, se transforme en partie en acide chloracétique et chlorhydrique, par l'intervention de 4 molécules d'eau, l'éther perchloré, ou chlorure de chloroxéthose (C^4Cl^3O, Cl^2), à l'état naissant, se transforme en acide chloracétique et chlorhydrique, mais seulement par l'intervention de 3 molécules d'eau :

$$C^4Cl^3O\,Cl^2 + 3\,HO = C^4Cl^3HO^4 + HCl.$$

En examinant attentivement l'éther perchloré qui s'est formé dans cette expérience, on trouve qu'il est mêlé à un peu de sesquichlorure de carbone. Cela ne doit pas étonner, car l'expérience a été faite en été. Or, cette circonstance pourrait faire croire que la formation de l'acide chloracétique n'est point due à l'action de l'eau sur l'éther perchloré naissant, mais bien à l'action de l'eau sur l'aldéhyde chloré, qui a dû accompagner nécessairement la formation du sesquichlorure de carbone; mais si l'on examine, la balance à la main, les résultats de l'expérience, on est de suite convaincu que, si une portion de l'acide chloracétique est due à la décomposition de l'aldéhyde chloré, la plus grande partie est due à l'action de l'eau sur l'éther perchloré naissant. Effectivement, si l'acide chloracétique que l'on obtient dans cette expérience était lié avec le sesquichlorure de carbone, il faudrait que, pour 56,54 de ce dernier corps, il y eût 39 d'acide chloracétique; or, dans une expérience où je n'avais rien négligé pour un dosage exact autant que possible, j'ai obtenu, pour 9 grammes d'éther perchloré, 8 décigrammes d'acide chloracétique cristallisé et 22 centigrammes de sesquichlorure de carbone. J'ai isolé ce dernier corps, en laissant l'éther perchloré, pendant plusieurs heures, en fusion, à une température oscillant entre +120 et +150 degrés. Le sesquichlorure de carbone est venu se condenser dans la partie froide de l'appareil. Par cette méthode, une portion d'éther échappe, entraînée par la vapeur de sesquichlorure; mais cette cause d'erreur, tendant à augmenter le poids du

sesquichlorure, ne fait que donner plus d'appui à la conclusion que je veux en tirer.

D'après cela, il me paraît incontestable que la principale cause de la formation de l'acide chloracétique, dans ces circonstances, consiste dans l'action de l'eau sur l'éther perchloré naissant.

Si l'on expose du chlorure de carbone (chloréthose C^4Cl^4), en contact avec du brome, à l'action de la lumière directe, au bout de quelques instants, la masse se solidifie en cristallisant. Traite-t-on cette masse cristalline par de l'alcool à plusieurs reprises, on obtient des petits cristaux prismatiques, ayant la même forme apparente que ceux du sesquichlorure de carbone. Ils sont légèrement aromatiques; leur densité à +21 degrés est égale à 2,3. Ils commencent à se volatiliser vers +100 degrés, et, à +200 degrés environ, ils se décomposent en brome et en chlorure de carbone (C^4Cl^4 chloréthose). Traités par le sulfure de potassium, ils mettent encore en liberté le chlorure de carbone (C^4Cl^4), avec formation de bromure de potassium. En un mot, ce nouveau corps a toutes les propriétés essentiellement chimiques du sesquichlorure de carbone, dont il diffère en ce que, au lieu de 6 molécules de chlore, il en renferme 4, plus 2 molécules de brome. C'est à cause de sa grande analogie avec le sesquichlorure de carbone, et par les résultats des analyses suivantes, que je crois pouvoir appeler ce nouveau produit *bromure de chloréthose* C^4Cl^4, Br^2.

$0^{gr},541$ de bromure de chloréthose ont donné $1^{gr},580$ de chlorure et de bromure d'argent; d'après la théorie, on aurait dû en obtenir $1^{gr},589$.

Les circonstances qui accompagnent la formation de ce nouveau corps, ses propriétés et sa composition, ne laissent pas de doute sur l'identité de sa constitution avec celle du sesquichlorure de carbone; et puisque les chimistes considèrent le sesquichlorure de carbone comme du chlorure de chloréthose C^4Cl^4, Cl^2, il me semble qu'il ne peut pas y

avoir de difficulté à considérer ce nouveau corps comme du bromure de chloréthose C^4Cl^4, Br^2.

Voyons maintenant comment se comporte le chloroxéthose en présence du brome et de la lumière directe.

On a exposé au soleil plusieurs grammes de chloroxéthose (C^4Cl^3O), renfermés dans un flacon avec du brome. Au bout de plusieurs jours d'insolation, toute la masse liquide s'était prise en cristaux, qui, purifiés par l'alcool, ont présenté une forme identique avec celle de l'éther perchloré.

La densité de ces cristaux, incolores et inodores, est égale à 2,5 à +18 degrés; ils fondent à +96 degrés, et se décomposent, à +180 degrés, en brome et chloroxéthose. Par l'action du monosulfure de potassium, ils mettent en liberté du chloroxéthose, avec formation de bromure de potassium. Voici leur analyse :

I. 0gr,401 de matière ont donné 1,086 de chlorure et de bromure d'argent = 270 pour 100.

II. 1 gramme de matière a produit 0,293 d'acide carbonique = 7,99 pour 100.

En calquant théoriquement sur la composition de l'éther perchloré celle de ce nouveau produit, on doit avoir :

		Calculé.	Trouvé.
C^4	300	8,14	7,99
Cl^3	1327	36,02	
Br^2	1956	53,11	
O	100	2,73	
	3683	100,00	

Bromure et chlorure d'argent (Cl^3 + Br^2).

Calculé.	Trouvé.
272	270

Il me paraît évident que ce nouveau corps, que j'appellerai *bromure de chloroxéthose,* est l'équivalent de l'éther perchloré, et en a toutes les propriétés chimiques. En d'autres termes, c'est de l'éther perchloré, dont 2 molécules de chlore sont remplacées par 2 molécules de brome. Sa formule doit être, par conséquent, analogue à celle de l'éther perchloré, savoir :

$$C^4Cl^3O, Br^2.$$

Ce nouveau corps a un caractère qui le distingue de l'é-

ther perchloré d'une manière tranchée, tandis que l'éther perchloré, par une température élevée, se transforme en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré; son équivalent, le bromure de chloroxéthose, par une température élevée, se décompose, ainsi que nous l'avons vu plus haut, en brome et en chloroxéthose. C'est cette différence, et l'ensemble des analogies incontestables qui existent entre ce corps et l'éther perchloré, qui m'ont fait dire, en parlant de la décomposition ignée de l'éther perchloré, que le sesquichlorure de carbone et l'aldéhyde chloré n'étaient que des produits indirects.

Si l'on songe que le chloroxéthose entre en ébullition à + 210 degrés, et que, dans le cas de la décomposition ignée du bromure de chloroxéthose il se trouve, à l'état naissant, en présence du brome à + 180 degrés, tandis que, dans le cas de la décomposition ignée de l'éther perchloré, le chloroxéthose se trouve, à l'état naissant, en présence du chlore, lui-même naissant, à une température environ de + 300 degrés, c'est-à-dire beaucoup supérieure à celle de son point d'ébullition; si l'on songe, d'un autre côté, que, dans certaines circonstances, nous voyons le chloroxéthose, en présence du chlore, donner du sesquichlorure de carbone et de l'aldéhyde chloré, on trouvera tout naturel d'admettre que, si la décomposition ignée du chlorure de chloroxéthose C^4Cl^3O, Cl^2 (éther perchloré) diffère de celle du bromure de chloroxéthose C^4Cl^3O, Br^2 (éther chlorobromé), cela doit tenir à l'intervention d'une action secondaire, qui ne peut avoir lieu également dans les deux cas, à cause de la différence des circonstances. Il me semble impossible que deux corps à constitution moléculaire identique diffèrent, dans une seule réaction, d'une manière aussi profonde.

Mais, abstraction faite de tout ce qui peut rapprocher ou éloigner ce nouveau corps de l'éther perchloré, toujours est-il, et ceci ne soufre pas de contestation, que le chlor-

oxéthose C^4Cl^3O, en présence du brome et de la lumière directe, se comporte précisément comme le chloréthose C^4Cl^4.

Résumons maintenant, dans une espèce de tableau synoptique, tous les faits épars dans la première partie de ce Mémoire, et qui ont trait à l'histoire du sesquichlorure de carbone et de l'éther perchloré, deux corps qui me paraissent comparables.

Sesquichlorure de carbone. C^4Cl^4, Cl^2.	Éther perchloré. C^4Cl^3O, Cl^2.
A une température élevée, il se décompose en chlore et en chloréthose C^4Cl^4.	A une température élevée, il se décompose en chlore et en chloroxéthose C^4Cl^3O, qui réagit en présence du chlore naissant, et donne : Sesquichlorure de carbone C^2Cl^3 Aldéhyde chloré......... C^2Cl^2O
Par le sulfure de potassium, il met en liberté le chloréthose.	Par le sulfure de potassium, il met en liberté le chloroxéthose.
Le chloréthose, en présence du chlore et de la lumière directe, reproduit le sesquichlorure de carbone ou chlorure de chloréthose.	Le chloroxéthose, en présence du chlore et de la lumière directe, reproduit l'éther perchloré ou chlorure de chloroxéthose.
Le chloréthose, en présence de l'eau, du chlore et de la lumière directe, se transforme en acide chloracétique et sesquichlorure de carbone ou chlorure de chloréthose.	Le chloroxéthose, en présence de l'eau, du chlore et de la lumière directe, se transforme en acide chloracétique et sesquichlorure de carbone ou chlorure de chloroxéthose.
Le chloréthose, en présence du brome et de la lumière directe, se transforme en bromure de chloréthose C^4Cl^4, Br^2.	Le chloroxéthose, en présence du brome et de la lumière directe, se transforme en bromure de chloroxéthose C^4Cl^3O, Br^2.
Le bromure de chloréthose se transforme, soit par la chaleur, soit par les sulfures alcalins, en brome et en chlortéhose.	Le bromure de chloroxéthose se transforme, soit par la chaleur, soit par les sulfures alcalins, en brome et en chloroxéthose.

Tous ces faits me semblent prouver suffisamment l'analogie chimique de l'éther perchloré et du sesquichlorure de

carbone. Et, comme tout ce que l'on sait depuis longtemps porte à faire croire que, dans le sesquichlorure de carbone, une portion du chlore occupe une place distincte de celle occupée par l'autre portion; comme il paraît que, dans le sesquichlorure de carbone, il y a une molécule radicale que l'on peut arracher de ses combinaisons, et l'y faire entrer à volonté; ainsi dans l'éther perchloré, on pourra voir une molécule radicale associée à du chlore. Enfin, ainsi que le sesquichlorure de carbone est affecté, en général, par les chimistes de la formule

$$C^4Cl^4, Cl^2,$$

l'éther perchloré doit être affecté de la formule

$$C^4Cl^8O, Cl^2.$$

De tous les corps de la chimie, l'éther sulfurique est certainement un de ceux qui ont été le plus étudiés. Tant de recherches ont abouti principalement à trois ordres d'idées sur la constitution de l'éther sulfurique. Ces trois ordres d'idées peuvent s'exprimer par trois formules

$$C^4H^4, HO, \qquad C^4H^5, O, \qquad C^4H^5O.$$

Aucune de ces formules n'ayant la même construction que celle de l'éther perchloré C^4Cl^8O, Cl^2, on peut conclure que, dans l'état actuel de la science, on ne doit pas considérer la constitution moléculaire de ce corps comme étant identique avec celle de l'éther sulfurique, d'où il dérive.

Il y a quelques années, à la suite de l'étude que je fis sur l'action réciproque du chlore et de plusieurs matières éthérées, j'avais conclu que la constitution moléculaire de l'éther sulfurique pouvait bien être C^4H^8O, H^2. Mais cette conclusion ne put se soutenir que jusqu'au moment où M. Regnault fit voir que l'action du chlore sur l'éther sulfurique ne se limitait point à substituer deux molécules d'hydrogène.

SECONDE PARTIE.

Les éthers composés chlorés ne sont pas nombreux, et quelques-uns d'entre eux ne sont connus que sous le rapport de leur composition. Les éthers chloroxalique, perchloracétique et chloroformique sont les seuls qui ont été l'objet de recherches suivies. On sait, par conséquent, que l'éther chloroformique, d'après M. Cloez, présente des réactions imprévues et qui ne rappellent pas d'une manière immédiate l'éther formique (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 7 juillet 1845). On sait, en outre, que l'éther chloroxalique a les mêmes propriétés chimiques que l'éther oxalique (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIV). On sait également, par les recherches de M. F. Leblanc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X), qu'il en est de même de l'éther perchloracétique. Mais, tandis que celui-ci, par l'action oxydante des alcalis, se transforme en acide chloracétique, tandis que l'éther chloroformique, par cette même action, se transforme en acide chloracétique et en acide carbonique, l'éther chloroxalique se transforme en acide oxalique et en un nouvel acide chloré.

Au surplus, les éthers chlorosuccinique et chlorocarbonique, découverts par M. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX), ne paraissent point donner d'acide chloracétique par l'action des alcalis, mais bien des acides chlorés différents de celui fourni par l'éther chloroxalique : de manière que, si ces résultats font supposer que tous les éthers composés chlorés ne se rassemblent point, ainsi que les éthers composés normaux se rassemblent entre eux, il n'est pas moins vrai que tous ces résultats tendent à prouver que, dans les éthers composés chlorés, il n'existe point de chlorure de chloroxéthose C^4Cl^3O, Cl^2, c'est-à-dire une molécule comparable à l'éther perchloré libre. On a vu, dans la première partie de

ce Mémoire, que le chlorure de chloroxéthose, ou éther perchloré, est rebelle à l'action des alcalis, tandis que tous les éthers composés perchlorés, soumis à cette même action, changent du chlore pour de l'oxygène; et, d'après les observations faites sur les éthers chloroxalique et chloracétique, cette action oxydante se porte sur C^4Cl^5O, et non sur les éléments de l'acide.

Enfin, si tous les éthers composés chlorés connus s'étaient comportés de la même manière; si, dans tous les cas d'oxydation, on avait obtenu de l'acide chloracétique, non-seulement on aurait éloigné toute idée de la présence du chlorure de chloroxéthose dans les éthers composés chlorés, mais on aurait pu trouver très-probable que C^4Cl^5O de ces combinaisons était l'analogue de C^4H^5O des éthers composés normaux. Car, de même que dans un cas, en substituant à 2 molécules de chlore 2 molécules d'oxygène, on obtient de l'acide chloracétique, de même, dans l'autre cas, en substituant à 2 molécules d'hydrogène 2 molécules d'oxygène, on obtient l'acide acétique.

Mais, je le répète, il n'en est rien, et, les éthers chloracétique et chloroformique exceptés, tous les autres éthers composés chlorés n'offrent aucune analogie entre leur C^4Cl^5O et C^2H^5O des éthers composés normaux correspondants.

Il m'a donc semblé utile de bien préciser ces différences, et de tâcher, par une étude plus approfondie, de répandre quelque jour sur la nature des éthers chlorés composés, et de faire mieux ressortir les analogies et les dissemblances qui existent entre ces corps et les éthers composés normaux d'où ils dérivent.

Éther chlorocarbonique.

L'éther chlorocarbonique, qui a servi à mes expériences, a été préparé par le procédé indiqué par M. Cahours, à qui l'on doit la découverte de cette substance.

L'éther chlorocarbonique fond entre + 86 et + 88 degrés, et se fige entre + 65 et + 63 degrés. Il a un air de famille avec l'éther chloroxalique, difficile à méconnaître. En effet, ces deux corps sont oléifiés par l'alcool, décomposés par la potasse, et amidisés par l'ammoniaque.

Cependant, malgré l'analogie des apparences, on va voir que les résultats réels des mêmes actions sont loin d'être semblables dans les deux cas.

Action de l'alcool (1) *sur l'éther chlorocarbonique.* — M. Cahours a déjà remarqué que l'éther chlorocarbonique dissous dans l'alcool s'altère et se transforme en une huile. Dans l'acte de cette transformation, c'est à peine si la température s'élève de quelques degrés ; mais, dès que la dissolution de l'éther est achevée, l'alcool est devenu très-acide, et même fumant. Verse-t-on de l'eau sur cette dissolution, il se précipite une huile pesante, douée d'une odeur fort aromatique, et d'un goût sucré chaud, et plus tard amer.

Cette huile est une substance complexe qui n'a ni point d'ébullition, ni densité, ni composition constantes. Pour s'en faire une idée, il faut se borner à discuter les réactions qu'elle présente.

Si l'on met un excès d'ammoniaque liquide en contact avec cette huile, et qu'on agite, le mélange s'échauffe considérablement, une réaction très-vive se manifeste, et l'huile disparaît en grande partie; et, dès que la réaction cesse, si l'on décante la partie liquide très-claire, on la verra, au bout de quelques instants, se troubler et déposer une huile qui n'est autre chose que du chloroforme. Dans

---

(1) On trouvera peut-être étrange que je n'aie soumis les éthers chlorés qu'à l'action de quatre agents : l'alcool, la potasse, l'ammoniaque et la chaleur. Mais, comme je tenais surtout à des résultats comparatifs, je n'aurais pas atteint mon but si j'avais étudié encore d'autres actions, puisque les acides, les sulfures, etc., n'agissent pas sur tous les éthers chlorés.

la portion liquide, on trouve du chlorure d'ammonium, du formiate d'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque, et des sels chlorés ammoniacaux. La portion d'huile non attaquée a tous les caractères de l'éther carbonique normal.

L'action de l'ammoniaque en excès paraît indiquer, dans cette huile, la présence de l'éther chloracétique de M. Dumas, éther qui, sous l'influence de l'ammoniaque, se convertirait successivement en chloracétamide, chloracétate d'ammoniaque, chloroforme, carbonate d'ammoniaque, formiate d'ammoniaque et chlorure d'ammonium. Cette action prouve, en outre, que dans cette huile il y a de l'éther carbonique normal, car la portion qui n'est pas atteinte par l'ammoniaque en a toutes les propriétés (1).

Si maintenant on fait agir le gaz ammoniac sec sur l'éther chlorocarbonique oléifié par l'alcool, il s'échauffe légèrement, se fige et devient blanchâtre. De ce moment, le gaz ammoniac n'a plus d'action. La masse ainsi figée, comprimée entre des feuilles de papier sans colle, abandonne beaucoup de matière huileuse, et il reste une substance blanche, d'aspect feuilleté, mêlée à du chlorure d'ammonium. Cette substance feuilletée n'est autre chose que le même amide qui se forme, ainsi qu'on le verra plus tard, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur l'éther chlorocarbonique.

L'action du gaz ammoniac sec signale donc, dans cette huile, la présence de l'éther chlorocarbonique, qui s'amidise avec formation de chlorure d'ammonium, tandis que les deux autres éthers, avec lesquels il se trouve mêlé, res-

---

(1) On pourrait trouver ces interprétations non suffisamment justifiées, mais il n'en sera plus de même, j'espère, lorsque plus tard on connaîtra toutes les propriétés de l'éther chlorocarbonique, et quelques nouvelles propriétés de l'éther chloracétique de M. Dumas.

tent inattaqués. En effet, le gaz ammoniac n'a aucune action sur les éthers carbonique et chloracétique (1).

D'un autre côté, en évaporant jusqu'à un dixième de son volume l'alcool qui a servi à modifier l'éther chlorocarbonique, en saturant le résidu par le carbonate de soude, en desséchant, puis en reprenant par l'alcool, on peut séparer ainsi une petite quantité d'un sel sodique chloré, lequel, chauffé à la lampe, se décompose avec ce bruit qui est propre aux chloracétates alcalins, décomposés par voie ignée. Cette dernière donnée concourt aussi à prouver que, parmi les produits de l'action de l'alcool sur l'éther chlorocarbonique, il y a de l'acide chloracétique. En résumé, cette huile paraît être formée d'éther carbonique et d'éther chloracétique, tenant en dissolution de l'éther chlorocarbonique.

On peut se rendre compte de la formation de ces deux éthers normaux en admettant qu'une portion du chlore de l'éther chlorocarbonique, se trouvant dans un état d'équilibre instable, se porte sur l'alcool, et donne ainsi naissance à de l'acide chlorhydrique et aux deux éthers. En effet,

$$\underset{\text{Éther chlorocarbonique.}}{C^5Cl^5O^3} + \underset{\text{Alcool.}}{2C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther carbonique.}}{C^5H^5O^3} + \underset{\text{Éther chloracétique.}}{C^8Cl^3H^5O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl.}$$

Action de la potasse sur l'éther chlorocarbonique. — M. Cahours a trouvé que l'éther chlorocarbonique est décomposé par la potasse, en donnant naissance à un sel potassique chloré. De mon côté, je ne suis pas parvenu à saisir la formation d'un sel chloré; cependant j'ai opéré sur des quantités assez fortes de matière, en variant les circonstances d'expérimentation. Il est possible que j'aie dépassé certaines limites d'action, et que je n'aie aperçu qu'un résultat ultime, tandis que M. Cahours, en opérant avec plus d'adresse, aurait vu un résultat immédiat.

(1) Le gaz ammoniac sec amidise l'éther chloracétique, mais seulement lorsque celui-ci est sous forme de vapeur.

Quoi qu'il en soit, voici mes expériences : 80 grammes de potasse à l'alcool ont été dissous dans 240 grammes d'eau distillée, et introduits dans une cornue tubulée, jointe à une allonge et à un récipient. On a introduit dans la cornue 20 grammes d'éther chlorocarbonique, et l'on a chauffé. L'éther a fondu, mais ce n'est qu'au moment où le liquide est entré en ébullition qu'une réaction très-vive s'est manifestée, réaction qui a duré jusqu'à complète disparition de l'éther. Dans le récipient, on n'a trouvé qu'une petite quantité d'eau pure.

La liqueur refroidie dans la cornue était limpide; elle était très-effervescente par l'action des acides, et contenait du chlorure de potassium en grande abondance.

On a fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide; on a évaporé à siccité, et repris par l'alcool faible; la liqueur alcoolique, desséchée à son tour, a laissé un résidu qui était composé de formiate de potasse et d'un peu de chlorure de potassium.

Le formiate de potasse a été reconnu par le nitrate d'argent, par le peroxyde de mercure, par le bichlorure de mercure; enfin, on l'a décomposé par l'acide sulfurique, et l'on a obtenu, par la distillation, un acide qui avait tous les caractères, si facilement reconnaissables, de l'acide formique. Toutes les tentatives faites dans le but de découvrir le chloracétate de potasse ont été infructueuses.

Dans cette expérience, l'éther chlorocarbonique, sous l'influence de la potasse, s'est décomposé en chlore, acide carbonique et acide formique.

J'ai dû soupçonner naturellement que l'acide formique était un produit secondaire provenant de l'acide chloracétique, lequel, une fois formé, se serait décomposé par l'action d'un excès de potasse, quoique cependant je n'aie remarqué aucune trace de chloroforme. Dominé par cette idée, j'ai répété l'expérience, en réduisant de moitié le poids de la potasse, et en conservant les mêmes proportions

pour les autres matières. En opérant ainsi, il n'y a pas eu de réaction vive; l'éther n'a été attaqué que très-lentement, malgré l'ébullition; et, comme l'opération se prolongeait beaucoup, je l'ai suspendue dès qu'il m'a semblé que la moitié de l'éther avait disparu.

Dans la liqueur, je n'ai trouvé que du chlorure de potassium, du carbonate et du formiate de potasse. Ainsi l'action de la potasse sur l'éther chlorocarbonique donne toujours le même résultat, peu importe que cette action soit énergique ou lente. Voici son expression théorique :

$$\underset{\text{Éther chlorocarbonique.}}{C^5Cl^5O^3} + \underset{\text{Potasse.}}{9KO} + \underset{\text{Eau.}}{HO} = \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{3CKO^3} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{5ClK} + \underset{\text{Formiate de potasse.}}{C^2HKO^4}.$$

Action du gaz ammoniac sec sur l'éther chlorocarbonique. — L'éther chlorocarbonique, exposé à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, à la température ordinaire, se ramollit et s'échauffe, sans cependant que rien indique une réaction profonde : on dirait que l'ammoniaque ne fait que se combiner à l'éther. Mais, si après cette première action, on chauffe avec précaution, bientôt une réaction très-vive se manifeste, la température de la masse s'élève considérablement, une fumée très-dense et très-abondante se dégage, tandis que la matière se solidifie et brunit sans qu'une seule trace d'eau ait paru pendant toute l'expérience.

Dès que toute réaction a cessé, on presse la matière, qui est parsemée de petits cristaux aciculaires et de paillettes brillantes, entre des feuilles de papier joseph, et on la met ensuite digérer dans l'éther anhydre. Bientôt cette menstrue se colore en jaune d'or, et il se forme un dépôt pulvérulent brunâtre. Dès que l'éther paraît ne plus exercer aucune action dissolvante, on filtre, et on expose la liqueur filtrée à une évaporation spontanée.

Le résidu, qui n'a pas été dissous par l'éther sulfurique, n'est qu'un mélange composé, pour la plus grande partie,

3.

de sel ammoniac et d'une matière noire pulvérulente, douée de tous les caractères physiques et chimiques du paracyanogène; la quantité est si petite, que je considère sa formation comme l'effet d'une action secondaire, et ne se rattachant aucunement à l'action principale et immédiate du gaz ammoniac sec sur l'éther chlorocarbonique.

Par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, on obtient une matière grasse feuilletée, très-volumineuse, très-légère, jaunâtre et amère. Pressée entre des feuilles de papier sans colle, elle abandonne une matière huileuse. Reprise par l'eau bouillante, avec un peu de charbon animal, elle cristallise par refroidissement sous forme de lames très-blanches qui adhèrent entre elles pour prendre la forme de feuilles de fougère. Il faut répéter les cristallisations jusqu'à ce que la saveur de ces lames soit devenue franchement sucrée, sans aucun arrière-goût amer. Ce n'est que par suite de ce caractère que l'on est sûr d'avoir la matière dans son plus grand état de pureté.

Cette circonstance fait qu'on en perd une quantité considérable, et que l'on est obligé, pour avoir quelques grammes de matière très-pure, d'en soumettre à la purification au moins une trentaine de grammes. Or, si l'on songe que, pour avoir 30 grammes de cette matière brute, il faut au moins faire agir le gaz ammoniac sur 150 grammes d'éther chlorocarbonique, on sent tout de suite combien on doit avoir à sa disposition de cette dernière substance pour en faire une étude tant soit peu approfondie. La matière sucrée cristallisée, provenant de l'action du gaz ammoniac sur l'éther chlorocarbonique, fond à + 138 à + 140 degrés : vers + 220 degrés, elle commence à brunir; elle entre en ébullition au delà de + 260 degrés. Chauffée brusquement, elle se vaporise, et sa vapeur se condense sous forme de paillettes irisées et miroitantes. Broyée à froid avec de l'hydrate de chaux, elle ne dégage point d'ammoniaque; mais elle en dégage beaucoup, si on la fait bouillir avec une

dissolution alcaline. Abandonnée quelque temps dans de l'ammoniaque liquide, elle s'y dissout en se convertissant en un sel ammoniacal cristallisable. Elle est extrêmement soluble dans l'alcool et l'éther, mais peu soluble dans l'eau froide.

Voici les données de plusieurs analyses faites sur différents échantillons provenant de différentes opérations :

I. 0gr,535 de matière très-pure ont donné 1,406 de chlorure d'argent ; 0,704 de matière brûlée avec le chromate de plomb et le cuivre métallique ont donné 0,404 d'acide carbonique et 0,107 d'eau ; 0,537 de cette même matière ont donné 46cc,25 d'azote à +2°,5 ; pression, 760 millimètres. Ce qui équivaut, toute correction faite, à 45cc,8.

II. 0gr,454 de matière provenant d'une autre préparation ont donné 1,196 de chlorure d'argent ; 0,960 de matière ont donné 0,545 d'acide carbonique et 0,147 d'eau ; 0,530 ont donné 50 centimètres cubes d'azote à + 7°,5 ; pression, 743 millimètres. Ce qui représente, correction faite, 46cc,80.

III. 0gr,632 de matière d'une nouvelle préparation ont donné 1,669 de chlorure d'argent ; 1,321 de matière ont donné 0,733 d'acide carbonique et 0,191 d'eau ; 0,427 de matière ont donné 38cc,5 d'azote à + 20 degrés ; pression, 75mm,1. Ce qui représente, toute correction faite, 35cc,34.

D'où l'on tire :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone	15,64	15,48	15,12	15,41
Hydrogène	1,68	1,69	1,60	1,65
Chlore	64,83	64,94	65,14	64,97
Azote	10,80	11,19	10,48	10,82
Oxygène	7,05	6,70	7,66	6,15
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces rapports peuvent représenter la formule suivante :

$$C^{10} H^{6} Cl^{7} Az^{2} O^{3}.$$

En effet,

		Calculé.	Trouvé.
C^{10}	750	15,79	15,41
H^{6}	75	1,57	1,65
Cl^{7}	3097	65,24	64,97
Az^{2}	525	11,05	10,82
O^{3}	300	6,35	6,15
	4747	100,00	100,00

Si l'on compare la formule de cette substance, qui est

incontestablement un amide, avec la formule de l'éther chlorocarbonique, d'où elle dérive, on voit de suite qu'elle est le résultat de l'élimination de 3 molécules de chlore, de 3 molécules d'oxygène et de l'assimilation de 3 molécules d'amide ; car on a

2 éther chlorocarbonique	$C^{10}Cl^{10}O^{6}$
Amide	$C^{10}Cl^{7}O^{3}, Az^{3}H^{6}$
Différence.......	$Cl^{3}O^{3}$

Dans l'acte de la formation de cet amide, j'ai déjà dit qu'il se forme beaucoup de sel ammoniac, et pas la moindre trace d'eau.

L'absence de l'eau peut s'expliquer, ainsi que nous verrons plus tard, par la formation d'un sel d'oxyde d'ammonium, qui reste dans les eaux mères de l'amide ; mais la formation d'une grande quantité de sel ammoniac ne peut pas être exclusivement attribuée à une action secondaire. Il faut qu'il y ait une relation étroite entre la formation du sel ammoniac et de l'amide.

On sait que certaines matières oxychlorées peuvent s'amidiser, non-seulement par l'action de leur oxygène sur l'ammoniaque, mais aussi par l'action de leur chlore. En partant de ce fait, j'ai pensé que mon amide pourrait bien être le résultat de l'action simultanée du chlore et de l'oxygène sur l'ammoniaque. Le chlore produirait le sel ammoniac ; l'oxygène produirait l'eau, laquelle participerait à la formation des sels à base d'oxyde d'ammonium.

Le sel dans lequel se convertit cet amide, par l'action prolongée de l'ammoniaque, est un sel amido-ammoniacal, dont les deux tiers de l'azote sont à l'état d'ammoniaque ou d'ammonium, et l'autre tiers à l'état d'amide.

J'ai fait digérer de l'amide (que j'appellerai *chlorocarbéthamide*) dans de l'ammoniaque liquide. Il y avait déjà quelques jours que l'amide avait disparu, lorsque j'ai introduit la liqueur ammoniacale dans le vide de la machine pneumatique, où se trouvait de l'acide sulfurique. J'ai

obtenu ainsi une masse cristalline, formée de paillettes blanches, grasses au toucher : cette substance est très-amère, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond entre + 35 et + 37 degrés. Broyée avec de l'hydrate de chaux, elle dégage de l'ammoniaque en grande quantité.

En voici l'analyse :

$0^{gr},435$ de sel ammoniacal ont produit 1,102 de chlorure d'argent; 0,392 ont donné 0,194 d'acide carbonique et 0,102 d'eau ; 0,502 de matière provenant d'une seconde préparation ont donné $38^{cc},7$ d'azote à + 2 degrés; pression, 760 millimètres. Ce qui représente, correction faite, $38^{cc},5$.

Ces résultats peuvent se traduire ainsi :

$$C^{10}Cl^{7}H^{12}Az^{3}O^{9}.$$

Ce sel ammoniacal ne diffère du chlorocarbéthamide que par les éléments de 6 molécules d'eau de plus. Effectivement,

		Calculé.	Trouvé.
10 carbone.......	750	13,85	13,49
7 chlore..........	3097	57,11	56,82
12 hydrogène.......	150	2,84	2,88
3 azote...........	525	9,68	9,72
9 oxygène........	900	16,54	17,09
	5422	100,00	100,00

Cette addition des éléments de 6 équivalents d'eau paraît prouver que le chlorocarbéthamide ($C^{10}H^{6}Cl^{7}Az^{3}O^{3}$), sous l'influence prolongée de l'ammoniaque liquide, se convertit en chlorocarbéthamate d'oxyde d'ammonium

$$C^{10}Cl^{7}O^{6}, 3\,AzH^{4}O,$$

en transformant chaque molécule de son amide en une molécule d'oxyde d'ammonium.

Mais, s'il en était ainsi, 100 parties de chlorocarbéthamate d'ammoniaque devraient contenir 11,75 d'ammoniaque; car

5422	:	637,5	::	100 : 11,75
Atome du sel.		3 atomes d'ammoniaque.		

On va voir, par l'expérience, qu'on est bien loin d'ob-

tenir cette quantité d'ammoniaque par le moyen ordinaire du chlorure platinique.

$0^{gr},466$ de chlorocarbéthamate d'ammoniaque, décomposés par le chlorure de platine, ont donné 0,2355 de mousse de platine = ammoniaque 0,040 = 8,5 pour 100. Si l'ammoniaque renfermée dans ce sel ne représentait que les deux tiers de l'azote, on aurait dû en obtenir seulement 7,83. Mais cette augmentation est, pour ainsi dire, une nécessité de l'expérience; car, ainsi qu'on le verra plus tard, l'acide chlorhydrique, en agissant sur le chlorocarbéthamate d'ammoniaque, convertit en ammoniaque tout l'azote qu'il rencontre.

Or, le chlorure platinique, étant toujours un peu acide, a dû nécessairement élever quelque peu la quantité d'ammoniaque trouvée par l'expérience. Il me semble donc plus que probable que ce sel ne contient que 2 équivalents d'ammonium, et que la formule doit être représentée par

$$C^{10}Cl^{7}AzH^{2}O^{5}, 2Az^{2}H^{4}O + 2HO,$$

ou bien

$$C^{10}Cl^{7}AzH^{4}O^{7}, 2AzH^{4}O.$$

D'ailleurs, il y a une expérience très-simple qui prouve que tout l'azote de ce sel ne se trouve pas à l'état d'ammoniaque. Si l'on mêle de l'eau de baryte à une dissolution de chlorocarbéthamate d'ammoniaque, et qu'on expose le mélange à une température de + 85 à + 90 degrés, et qu'après toute cessation de dégagement d'ammoniaque on pousse la masse liquide à l'ébullition, on remarquera, après quelques minutes, un nouveau dégagement d'ammoniaque dans le même temps que l'on trouvera du chlore dans le liquide : ce qui paraît prouver que l'azote, à l'état d'ammoniaque, a été chassé immédiatement par la baryte, et que l'azote, à l'état d'amide, n'a été converti en ammoniaque qu'à la double condition de l'action prolongée d'un excès de baryte, aidée par la chaleur, et de la décomposition de l'acide.

J'ai voulu aussi essayer l'action de l'acide chlorhydrique

sur le chlorocarbéthamate d'ammoniaque. A cet effet, j'ai versé un excès de chlorure platinique sur une dissolution alcoolique de sel ammoniacal, et j'ai évaporé à siccité. Le résidu a été repris par l'alcool, et cette dissolution a été traversée longtemps par un courant de gaz chlorhydrique. La température s'est élevée, et dès qu'elle a commencé à baisser, j'ai chauffé le liquide au point de provoquer une légère ébullition que j'ai entretenue pendant quelques minutes. Le liquide alcoolique, ainsi traité, a laissé déposer, au bout de quelque temps, une quantité assez forte de chlorure platinico-ammoniacal, ce qui prouve bien que, dans le sel soumis à l'expérience, il y avait de l'azote qui n'était pas à l'état d'ammoniaque, et qui l'est devenu par suite de l'action de l'acide chlorhydrique.

Cependant je dois ajouter que la transformation en ammoniaque de l'azote faisant partie constituante de l'acide chlorocarbéthamique, paraît entraîner la décomposition profonde de l'acide même. Cela est d'autant plus probable que toutes les tentatives faites pour isoler l'acide chlorocarbéthamique ont échoué : ce qui fait croire que cet acide, ou ne peut pas exister à l'état isolé, ou bien est très-instable.

J'ai dit plus haut que, dans l'acte de la formation du chlorocarbéthamide, on n'aperçoit pas la moindre trace d'eau. J'ai dit aussi que l'absence de l'eau s'explique par la formation simultanée d'un sel d'ammonium.

Voici la preuve de l'existence de ce sel : si l'on concentre les eaux mères qui ont servi à la purification du chlorocarbéthamide, et dès qu'elles n'abandonnent plus d'amide, si on les transporte dans le vide, on obtiendra une masse blanche amorphe, soluble très-facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther, facilement fusible, se figeant en une masse fibreuse et douée d'un goût très-amer. Une dissolution de cette matière, acidifiée par l'acide azotique, ne se trouble point par le nitrate d'argent, ce qui prouve bien qu'elle ne

contient pas de chlorure d'ammonium; mais cependant, *mise en contact avec de la potasse* à froid, ou bien avec de *l'hydrate de chaux, elle dégage* immédiatement beaucoup *d'ammoniaque.*

L'analyse de ce sel n'apprend rien sur sa nature, et quand on compare les analyses faites sur des produits de différentes préparations, on en apprend encore moins, car les résultats ne s'accordent point entre eux. Peut-être cette matière est-elle un mélange de plusieurs sels ammoniacaux; peut-être est-ce un mélange de sels ammoniacaux et d'amide; quoi qu'il en soit, j'ai jugé à propos d'en abandonner l'examen, n'ayant aucun espoir d'y réussir.

Quand on pense que le chlorocarbéthamide renferme tout le carbone de 2 molécules d'éther chlorocarbonique, et que la quantité qu'on en obtient, par suite de l'action du gaz ammoniac sur cet éther, est très-loin de représenter la quantité calculée, d'après une élimination pure et simple de chlore et d'oxygène, on concevra aisément qu'une portion seulement d'éther chlorocarbonique est amidisée, et qu'une partie du chlore et de l'oxygène éliminés va se fixer sur une autre portion pour l'acidifier.

Enfin on peut dire, sous forme de résumé, qu'une quantité donnée d'éther chlorocarbonique, soumise à l'action du gaz ammoniac, en partie s'amidise et en partie s'acidifie.

Action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chlorocarbonique. — L'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chlorocarbonique est encore plus compliquée que celle de l'ammoniaque gazeuse; car elle agit tout à la fois comme corps amidogénique et comme alcali.

Mais il n'est pas difficile de séparer les résultats de cette double action et d'en simplifier l'interprétation. Quand on jette de l'éther chlorocarbonique dans de l'ammoniaque liquide, on entend un bruissement comme si l'on plongeait un fer chaud dans l'eau, et il y a élévation de température. Si l'on opérait tout à coup sur une quantité assez forte d'é-

ther, la réaction serait si vive, que tout serait perdu. En opérant par petites portions, on obtient un magma cristallin assez liquide. On sépare par filtration la matière cristalline, qui, desséchée, reprise par l'éther sulfurique et cristallisée plusieurs fois dans l'eau, présente tous les caractères et la composition du chlorocarbéthamide.

Les eaux du magma sont brunes et renferment du sel ammoniac et du carbonate d'ammoniaque ; évaporées à siccité et reprises par l'éther sulfurique, elles lui abandonnent des sels ammoniacaux chlorés, parmi lesquels doit nécessairement se trouver le chlorocarbéthamate d'ammoniaque. Le résidu du traitement éthéré se compose de sel ammoniac, de carbonate d'ammoniaque, de matière brune odorante et de formiate d'ammoniaque, facilement reconnaissable aux réactions tranchées propres à tous les formiates.

La production du carbonate et du formiate d'ammoniaque signale l'action de l'ammoniaque comme étant celle d'un alcali ; car nous avons vu que l'éther chlorocarbonique, soumis à l'action de la potasse, donne du carbonate et du formiate de cette base.

La production du chlorocarbéthamide et des acides chlorés signale l'action de l'ammoniaque comme étant celle d'un corps amidogénique.

Si l'on jette un coup d'œil sur l'ensemble de ces expériences, on pourra hésiter peut-être à reconnaître, dans l'éther chlorocarbonique, un corps qui rappelle l'éther carbonique normal, mais on ne pourra pas néanmoins nier toute sorte d'analogie entre ces deux corps. Si l'alcool et l'ammoniaque, qui n'ont aucune action décomposante sur l'éther carbonique normal, décomposent, au contraire, très-profondément l'éther chlorocarbonique; d'un autre côté, la manière d'agir des alcalis sur cette dernière substance constitue une relation incontestable entre elle et l'éther carbonique.

En effet, les alcalis décomposent l'éther carbonique en acide carbonique et éther, qui devient plus tard alcool, et décomposent l'éther chlorocarbonique en acide carbonique et en acide formique; mais ces deux acides peuvent être ramenés à la molécule C^4Cl^5O équivalent de C^4H^5O des éthers composés normaux. Loin de choquer aucune probabilité, on peut se figurer C^4Cl^5O devenir successivement, par l'action incessante des alcalis et de l'eau, d'abord acide chloracétique, et puis acide carbonique, chloroforme, et enfin acide formique.

Au surplus, la manière d'agir de l'alcool sur l'éther chlorocarbonique n'empêche pas d'attribuer à ce corps la même constitution que celle de l'éther carbonique; en effet, l'alcool, en décomposant l'éther chlorocarbonique, produit de l'acide carbonique et de l'acide chloracétique; mais, je le répète, ce dernier acide se rattache à C^4Cl^5O analogue de C^4H^5O. D'après cela, il me semble que l'on pourrait admettre qu'une fois que l'éther carbonique normal a changé tout son hydrogène contre du chlore, il n'est pas sorti de son type; mais l'équilibre qui lie ses éléments est devenu tellement instable, qu'il n'est plus permis de prédire à priori toutes ses réactions. Effectivement, y a-t-il un seul fait, parmi ceux qui constituent l'histoire chimique de l'éther chlorocarbonique, qui autorise à admettre comme partie constituante de cette substance, l'éther perchloré découvert par M. Regnault, et tel que nous le connaissons d'après l'étude que nous en avons faite dans la première partie de ce Mémoire, sous le nom de chlorure de chloroxéthose? Je pense que non; et cependant qu'arrive-t-il quand on décompose par voie ignée l'éther chlorocarbonique?

Action de la chaleur sur l'éther chlorocarbonique. — Que l'on entretienne en ébullition, au moyen d'une petite lampe à alcool, de l'éther chlorocarbonique placé dans une cornue jointe à un récipient tubulé et contenant de l'eau; qu'un tube recourbé parte de cette tubulure pour aller

plonger dans le mercure au-dessous d'une éprouvette remplie de ce métal; on remarquera qu'il arrive dans la cloche un gaz permanent, qui blanchit considérablement l'eau de baryte, et qui est absorbé en partie par la potasse. La partie du gaz non absorbée est du gaz atmosphérique.

Pendant la distillation de l'éther chlorocarbonique, il se dégage donc de l'*acide carbonique*.

On remarquera, en outre, qu'il distille dans le récipient une huile épaisse, qui tombe au fond de l'eau, et qui lui communique une odeur très-prononcée d'aldéhyde chloré. Par un long contact entre l'eau et l'huile, l'odeur disparaît, et si, à ce moment, on examine l'eau, on la trouve contenant une forte proportion d'acide chlorhydrique et d'acide chloracétique, facile à isoler par l'évaporation dans le vide.

Pendant la distillation de l'éther chlorocarbonique, il se dégage donc de l'*aldéhyde chloré*.

L'huile débarrassée de l'aldéhyde chloré, par suite de l'action de l'eau, est devenue très-épaisse et renferme une grande quantité de cristaux. Il est facile de séparer par décantation l'huile qui, dissoute dans l'alcool et précipitée ensuite par l'eau, acquiert une grande fluidité et une odeur fort agréable qui rappelle l'huile dans laquelle se transforme l'éther chlorocarbonique, après avoir subi l'action de l'alcool. Cette huile fluide, à odeur agréable, traitée par un excès d'ammoniaque, se comporte précisément comme l'éther chlorocarbonique oléifié par l'alcool.

Les cristaux, comprimés entre des feuilles de papier sans colle et cristallisés dans l'alcool, offrent tous les caractères, sans exception, du sesquichlorure de carbone de M. Faraday.

Ainsi, par l'action de la chaleur, l'éther chlorocarbonique distille, en partie, sans s'altérer, et, en partie, il se décompose en *acide carbonique*, *aldéhyde chloré* et *sesquichlorure de carbone*.

Cette réaction semblerait prouver que l'éther chlorocarbonique renferme décidément de l'acide carbonique et du chlorure de chloroxéthose. Mais comment peut-on concilier la présence du chlorure de chloroxéthose dans l'éther chlorocarbonique avec les réactions provoquées par l'action de l'alcool, de la potasse et de l'ammoniaque?

Une idée se présente naturellement à l'esprit, c'est que l'éther chlorocarbonique, qui a servi à mes expériences, ne soit pas pur, et qu'il renferme quelque peu d'éther perchloré qui se serait formé accidentellement pendant l'action du chlore sur l'éther carbonique. Mais, dans ce cas, l'éther perchloré devrait être isolé par la potasse, qui, surtout quand elle est concentrée, décompose l'éther chlorocarbonique avec une grande facilité, tandis qu'elle n'a aucune action sur l'éther perchloré. Et cependant l'éther chlorocarbonique, qui a servi à toutes mes expériences, se dissout complétement dans la potasse sans laisser le moindre résidu d'éther perchloré.

Si je ne m'abuse, la manière dont l'éther chlorocarbonique se décompose par l'action de la chaleur est une nouvelle preuve de la grande instabilité de cette substance.

Mais voyons comment se comporteront d'autres éthers composés chlorés.

Éther chloroxalique.

Aujourd'hui que l'on connaît les propriétés de l'acide chloracétique, il est facile de s'apercevoir que le procédé que j'ai suivi, il y a cinq ans, pour étudier l'action des alcalis sur l'éther chloroxalique est vicieux. En effet, je me suis appliqué à doser le chlore qui devient libre par suite de cette action, et de là j'en ai conclu la composition de l'acide produit.

Il est certain que, si j'avais connu l'acide chloracétique, j'aurais vu que le chlore que j'appréciais de cette manière pouvait provenir de deux sources différentes, dont une directe

et immédiate, l'autre indirecte et secondaire. Que l'on suppose, en effet, que les alcalis, en agissant sur C^4Cl^5O de l'éther chloroxalique, produisent de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloracétique, et que celui-ci soit lui-même affecté à son tour par la même action des alcalis, il est évident qu'il résultera de l'acide carbonique et du chloroforme; mais on sait bien aujourd'hui que le chloroforme, sous l'influence des alcalis et de l'eau, se décompose en acide formique et acide chlorhydrique; par conséquent, le chlore, sous forme d'acide chlorhydrique, peut avoir deux dérivations.

Cette observation m'a engagé à étudier de nouveau l'action des alcalis sur l'éther chloroxalique, en opérant de manière à pouvoir tenir compte de tous les produits qui se forment sans attacher une importance exclusive au chlore libre.

J'ai introduit 30 grammes d'éther chloroxalique dans une cornue renfermant une dissolution de potasse caustique. J'ai fait bouillir lentement, et j'ai entretenu l'ébullition pendant longtemps après que la dissolution de l'éther était accomplie. Une petite quantité d'une huile pesante à vapeur sucrée est passée dans le récipient avec de l'eau; cette huile, bien lavée et séchée au chlorure de calcium, a présenté tous les caractères du chloroforme. J'en ai même dosé le chlore, et j'en ai trouvé, à quelques millièmes près, la quantité que l'on doit trouver dans cette matière. En effet, $0^{gr},405$ de cette huile ont donné 1,458 de chlorure d'argent = 0,360 de chlore = 89 pour 100. On sait que le chloroforme en renferme 88,93 pour 100.

Dès que la production du chloroforme a été bien prononcée, j'ai suspendu l'ébullition, et j'ai fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide résidu de la cornue. J'ai évaporé et fait cristalliser plusieurs fois : les dernières eaux mères ont été évaporées à + 100 degrés, et le résidu a été repris par l'alcool faible. La dissolution alcoolique a laissé, par l'évaporation, un résidu salin qui,

redissous dans l'eau, et essayé avec les réactifs appropriés, a donné toutes les réactions des formiates.

L'acide formique pour résidu, et le chloroforme pour produit sont déjà les indices de la formation de l'acide chloracétique.

Il me restait donc, pour mettre en évidence la formation de cet acide, de trouver, dans le résidu salin, les indices de la présence du chloracétate de potasse : les indices, dis-je, car ce sel doit être mêlé de formiate de potasse, et même de quelque peu d'oxalate de potasse.

J'ai digéré plusieurs grammes de résidu salin dans l'alcool absolu; la liqueur a laissé, par l'évaporation, un résidu d'aspect asbestoïde qui, chauffé graduellement, s'est décomposé tout à coup avec dégagement de fumées blanches, ayant cette odeur caractéristique bien connue de tous ceux qui ont décomposé une seule fois, par voie ignée, un chloracétate.

Toutes ces données me semblent prouver d'une manière incontestable la formation de l'acide chloracétique dans le traitement alcalin de l'éther chloroxalique.

On s'explique facilement maintenant pourquoi, dans une seule expérience, j'ai obtenu, il y a cinq ans, de 1 molécule d'éther chloroxalique décomposé par les alcalis, presque 3 molécules de chlore au lieu de 2. C'est que j'avais dosé non-seulement le chlore provenant de l'action des alcalis sur l'éther, mais encore le chlore provenant de l'action des alcalis sur le chloroforme.

On s'explique aussi maintenant pourquoi l'analyse de l'acide chloré produit par l'action des alcalis sur l'éther chloroxalique, me donna à peu près 2 molécules de chlore, et non 3. C'est que cet acide chloré, à l'état de sel, était mêlé à du formiate alcalin, dont la présence devait nécessairement diminuer la quantité relative du chlore.

Enfin, je dirai pourquoi je n'ai pas remarqué, lors de mes premières recherches, la formation du chloroforme.

C'est que, loin d'agir sur 30 grammes de matière, je n'avais opéré que sur quelques grammes. De plus, l'expérience ayant été faite dans un matras et non pas dans une cornue jointe à un récipient, le chloroforme a dû nécessairement m'échapper.

L'éther chloroxalique, soumis à l'action des alcalis, se comporte donc comme l'éther perchloracétique; c'est-à-dire que la molécule C^4Cl^5O change 2 molécules de chlore contre 2 molécules d'oxygène, et se transforme en acide chloracétique.

On sait que, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur l'éther chloroxalique, il se forme du chloroxaméthane. Si l'on se borne à comparer la formule de ce corps avec la formule de l'éther chloroxalique et de l'ammoniaque, on trouve qu'il devrait y avoir élimination des éléments, de 1 molécule d'eau et de 1 molécule d'éther perchloré. Mais dans le fait il n'en est rien, et cela se conçoit lorsqu'on se souvient qu'avec le chloroxaméthane il se forme aussi du chlorure d'ammonium. J'ai donc pensé qu'il pouvait arriver, pour l'éther chloroxalique, ce qui arrive pour l'éther chlorocarbonique, c'est-à-dire la formation de sels ammoniacaux; et de là l'explication de la non-apparition de l'eau dans l'acte de l'amidisation des éthers.

C'est pourquoi j'ai repris l'étude de cette action, étude, du reste, qui était bien loin d'être complète.

J'ai fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur l'éther oxalique, et j'ai remarqué les mêmes phénomènes que j'ai décrits dans le tome LXXIV des *Annales de Chimie et de Physique*, page 307, 2e série. L'action terminée, au lieu de traiter la masse par l'eau, je l'ai traitée par l'éther sulfurique, qui a tout dissous, moins une certaine quantité de sel ammoniac.

La dissolution éthérée a laissé, par l'évaporation, un résidu feuilleté onctueux qui, pressé dans du papier sans colle, décoloré par le charbon animal, et cristallisé plu-

sieurs fois, a donné une assez grande quantité de chloroxaméthane.

Les eaux mères, soumises à une nouvelle évaporation, ont encore laissé précipiter du chloroxaméthane, mais mêlé à de petits grains aplatis, facilement solubles, dont j'ai déjà parlé dans mon travail ci-dessus cité. Une nouvelle concentration des eaux mères a produit encore de ces grains aplatis auxquels, conformément à mes anciennes observations, j'ai trouvé les caractères d'un amide (1). Les eaux mères qui ont laissé précipiter les deux amides, évaporées dans le vide, laissent un résidu assez abondant qui, examiné au microscope, a tous les caractères d'un mélange. On y voit bien des grains aplatis, mais on y voit aussi des prismes, des tables carrées, et de la matière amorphe. Si l'on broie ce mélange avec de l'hydrate de chaux, il y a un dégagement considérable d'ammoniaque; et qu'on n'aille pas croire que ce dégagement d'ammoniaque soit dû à la présence fortuite d'un peu de sel ammoniac ou d'oxalate d'ammoniaque, car ce mélange est entièrement soluble dans l'éther sulfurique, et sa dissolution aqueuse n'est pas sensiblement troublée par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de calcium.

Ainsi, sans avoir isolé le sel ou les sels ammoniacaux qui se forment dans le même temps que les deux amides, pendant l'action de l'ammoniaque sur l'éther chloroxalique, on peut rationnellement leur attribuer la non-manifestation de l'eau; de même que, d'après toute probabilité, on peut rattacher à la formation du second amide l'apparition du sel ammoniac.

Ainsi, l'éther chloroxalique, soumis à l'action de l'ammoniaque, donne deux amides, des sels, ou un sel à base d'oxyde d'ammonium et du sel ammoniac.

---

(1) J'ai essayé de faire l'analyse de cet amide, mais je me suis bientôt aperçu qu'il n'était pas assez pure, et comme des purifications successives auraient épuisé presque toute la matière, j'ai été obligé d'y renoncer.

Je dois avouer qu'à mesure que j'ai avancé dans l'étude des éthers perchlorés, j'ai commencé à douter de l'identité de constitution entre l'oxaméthane et le chloroxaméthane. Je me suis demandé si l'on pouvait considérer le chloroxaméthane comme étant de l'éther chloroxamique, de même que la plus grande partie des chimistes, depuis les travaux de M. Ballard, considèrent l'oxaméthane comme étant de l'éther oxamique.

Si le chloroxaméthane était de l'éther chloroxamique, il serait bien étrange qu'il ne portât point le cachet caractéristique des corps de cette nature ; cachet qui, à mon sens, consiste dans une grande instabilité de leur équilibre moléculaire. Nous savons que l'éther chlorocarbonique et l'éther chloroxalique (et nous saurons plus tard qu'il en est ainsi de tous les éthers chlorés) se décomposent rien que par l'action de l'alcool, et s'altèrent par l'action de la chaleur, en donnant des réactions qui ne peuvent pas être prévues ; et le prétendu éther chloroxamique offrirait seul une stabilité remarquable, et se comporterait contrairement à l'allure de ses congénères, comme un amide normal. Sous l'influence de ces doutes, je me suis appliqué à examiner de nouveau le chloroxaméthane, et j'ai été frappé d'une circonstance qui m'a semblé extraordinaire et à laquelle je n'avais pas fait attention lors de mon premier travail ; c'est que, lorsqu'on décompose le chloroxaméthane par un excès de potasse, on obtient de l'acide oxalique, il est vrai, mais une quantité à peine suffisante pour répondre à l'action des réactifs ; et cependant, si le chloroxaméthane était un corps analogue à l'oxaméthane, il ne devrait pas produire, par sa décomposition, des traces insignifiantes d'acide oxalique, mais bien une quantité proportionnellement considérable, c'est-à-dire 24 pour 100 environ. Par suite de cette observation, j'ai préparé du chloroxaméthane de la plus grande pureté, et je ne me suis servi, dans mes expériences, que de belles lames bien transparentes, d'un

goût sucré très-net, sans la moindre trace d'arrière-goût amer. Avec un pareil produit, jamais je ne suis parvenu, par l'action de la potasse, à former de l'oxalate de potasse en quantité appréciable; je n'ai obtenu d'oxalate de potasse en quantité assez sensible que lorsque j'ai employé du chloroxaméthane, qui conservait un léger arrière-goût amer, et qui, par conséquent, n'était pas extrêmement pur.

Si le chloroxaméthane ne donne point d'acide oxalique par sa décomposition, comment pourra-t-on continuer à le considérer comme de l'oxaméthane contenant du chlore à la place d'hydrogène? Si l'on se souvient que le chloroxaméthane, loin de donner de l'oxamide par l'action prolongée de l'ammoniaque liquide, donne purement et simplement un sel ammoniacal; non-seulement on sera amené à nier toute espèce d'analogie entre le chloroxaméthane et l'oxaméthane, mais on sera amené à nier également toute espèce d'analogie entre le chloroxalovinate d'ammoniaque et l'oxalovinate. Enfin, on sera amené à voir, dans ce que j'ai appelé autrefois acide chloroxalovinique anhydre, un anhydride particulier, qui n'a aucun rapport avec la substance à laquelle son nom semble le rendre comparable.

D'accord avec M. Gerhardt, je ne verrai désormais d'autre analogie entre le chloroxaméthane et l'oxaméthane, que celle de la composition. Mais, quant à la constitution, je ne verrai dans le chloroxaméthane qu'un véritable amide, que je nommerai *chloroxétamide*. Dans le prétendu chloroxalovinate d'ammoniaque je ne verrai plus que du chloroxéthate d'ammoniaque; dans l'acide chloroxalovinique je verrai l'acide chloroxéthique, et dans l'acide chloroxalovinique anhydre je ne verrai désormais qu'un anhydride, que je dénommerai, en me conformant à la nomenclature de M. Gerhardt, *chloroxétide*.

Pour compléter la revue que je m'étais proposé de faire de mon ancien travail, j'ai examiné de nouveau l'action de

l'alcool et l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chloroxalique.

Quant à l'action de l'ammoniaque liquide, il m'a été facile de voir qu'en opérant, non pas sur quelques grammes, ainsi que j'avais fait dans le temps, mais bien sur 50 grammes environ, il m'a été facile, dis-je, de voir qu'il se forme du chloroxétamide, mais en quantité moins considérable qu'il s'en formerait par l'action du gaz ammoniac sec. Cette différence doit tenir à la continuation de l'action de l'ammoniaque liquide sur l'amide formé.

La production des sels ammoniacaux, du chlorure d'ammonium et de l'oxamide avait déjà été constatée la première fois. Quant au deuxième amide, je me suis convaincu de sa formation de la manière suivante :

Après avoir séparé, par filtration, le chloroxétamide et l'oxamide, j'ai saturé la liqueur par de l'acide chlorhydrique, et puis j'ai évaporé à siccité. Le résidu a été repris par l'éther sulfurique. La dissolution éthérée a été abandonnée à une évaporation spontanée, et le résidu de cette évaporation a été repris par l'eau, décoloré par le charbon animal et évaporé dans le vide. J'ai obtenu ainsi une masse cristalline, d'aspect confus, facilement reconnaissable pour un mélange. J'ai traité ce mélange par des petites quantités d'eau à 0 degré, qui ont enlevé les portions les plus solubles. Le résidu de ce lavage, repris par l'eau ordinaire, et abandonné à une évaporation spontanée, a laissé déposer des hémisphères aplatis, qui avaient tous les caractères de l'amide qui accompagne la formation du chloroxéthamide sous l'influence du gaz ammoniac sec.

Ainsi, à l'exception d'un peu d'oxamide ordinaire, dont la quantité est loin d'être considérable, l'ammoniaque liquide agit sur l'éther chloroxalique, comme le gaz ammoniac sec.

Quant à l'action de l'alcool, j'ai constaté de point en point tout ce que j'avais annoncé dans mon ancien Mé-

moire, avec la seule différence cependant que j'ai pu découvrir la présence de l'acide chloracétique dans l'alcool.

Lors de mon premier travail sur l'éther chloroxalique, je signalai, dans l'alcool qui avait servi à décomposer l'éther chloroxalique, la présence de deux acides chlorés, outre celle des acides chlorhydrique et oxalique. J'ajoutai que l'un de ces deux acides chlorés m'avait semblé être de l'acide chloroxalovinique. Aujourd'hui j'ai pu facilement constater que le deuxième acide chloré est de l'acide chloracétique.

Je n'ai eu qu'à distiller le mélange de différents acides, saturer la moitié du produit distillé par de la potasse, et l'autre moitié par de l'ammoniaque. Le sel potassique desséché à + 100 degrés, repris par l'alcool absolu et desséché de nouveau, a donné une masse où dominait l'aspect asbestoïde; cette masse, chauffée graduellement, s'est décomposée avec une espèce d'explosion accompagnée de fumées blanches ayant l'odeur phosgénique.

On sait que telle est la réaction des chloracétates alcalins décomposés par voie ignée.

Le sel ammoniacal a été condensé par l'évaporation et soumis à l'ébullition dans une cornue jointe à un récipient; au bout de quelques intants d'ébullition, il s'est dégagé du chloroforme, et le liquide distillé renfermait du carbonate ammoniacal, nouvelle preuve de la présence de l'acide chloracétique.

J'ai trouvé, du reste, une autre preuve de la formation de l'acide chloracétique, en examinant le chloroxéthamide brut que l'on obtient en versant de l'ammoniaque sur l'huile provenant de l'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique. Cet amide brut renferme un peu de chloracétamide; en effet, si l'on digère dans l'ammoniaque liquide, pendant quelques jours, du chloroxéthamide brut, et puis que l'on fasse bouillir la liqueur ammoniacale, on obtiendra un peu de chloroforme et de carbonate d'ammoniaque.

Cette réaction indique la présence du chloracétate d'ammoniaque dans le liquide et, par contre, celle du chloracétamide dans le chloroxéthamide brut.

La constatation de la présence de l'acide chloracétique, parmi les produits résultant de l'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique, fait disparaître le vague qui planait sur tout ce qui avait rapport à cette action, et qui ne permettait point de la représenter sous forme d'équation. Maintenant rien n'est plus facile.

$$\underset{\text{Éther chloroxalique.}}{3C^6Cl^5O^4} + \underset{\text{Alcool.}}{7C^4H^6O^2} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Chloroxéthide} \ldots\ldots\ldots & C^8Cl^5O^7, \\ \text{Éther chloracétique} \ldots\ldots & 2C^8Cl^3O^4H^5, \\ \text{Éther chlorhydrique} \ldots\ldots & 4C^4Cl\,H^5, \\ \text{Éther oxaliquo} \ldots\ldots\ldots & C^6\,O^4H^5, \\ \text{Eau} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & 7\,O\,H. \end{array} \right.$$

Si par les expériences dont je viens de donner la description, j'éloigne un peu l'éther chloroxalique de l'éther oxalique, en revanche je le rapproche davantage (ainsi que je le démontrerai plus tard) d'une série de corps dont il porte le cachet de famille; et pour me limiter à une comparaison entre des corps que nous connaissons, je dirai qu'ainsi et encore mieux que l'éther chlorocarbonique, l'éther chloroxalique se rattache à sa source (l'éther oxalique) par l'action des alcalis; ainsi que l'éther chlorocarbonique, par l'ammoniaque, il s'amidise avec production de sels d'ammonium; enfin, ainsi que l'éther chlorocarbonique, il se décompose par le simple contact de l'alcool.

Pour terminer tout ce que j'ai à dire sur l'éther chloroxalique, je vais décrire les résultats que j'ai obtenus en le soumettant à la distillation sèche.

Action de la chaleur sur l'éther chloroxalique. — Si l'on expose à une température de +280 à +290 degrés de l'éther chloroxalique, il se décompose en un liquide limpide qui distille, et en un gaz qui accompagne constamment la distillation. Ce gaz devient fumant, dès qu'il arrive dans l'air, à l'odeur caractéristique du phosgène, et il est absorbé, en

partie, par l'alcool absolu. La portion du gaz qui n'est pas absorbée par l'alcool brûle avec une flamme bleue en produisant de l'acide carbonique. Le gaz non absorbable par l'alcool est donc de l'oxyde de carbone; le gaz absorbable est certainement du phosgène. En effet, si l'on fait arriver du gaz ammoniac dans une éprouvette renfermant du mélange gazeux, il y a diminution de volume et formation d'une matière blanche cristalline, composée de chlorure d'ammonium et d'une autre matière qui, traitée par l'acide acétique, ne fait point d'effervescence, tandis qu'elle en fait une très-grande si elle est traitée par l'acide sulfurique un peu étendu. Cette réaction prouve la présence de la carbamide qui dérive, comme on sait, de l'action réciproque du phosgène et du gaz ammoniac.

Enfin, si après avoir introduit de l'eau dans une éprouvette de mélange gazeux, on examine le gaz, on le trouvera composé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Toutes ces données prouvent que le gaz qui accompagne l'oxyde de carbone est du phosgène.

J'ai essayé de déterminer dans quelle proportion ces deux gaz se dégagent, mais je me suis bientôt aperçu qu'à mesure que la distillation avance, les proportions changent. Ainsi, dans le commencement de la distillation, le phosgène l'emporte de beaucoup sur l'oxyde de carbone, tandis que, vers la fin, c'est, au contraire, l'oxyde de carbone qui l'emporte sur le phosgène.

Le liquide provenant de la décomposition ignée de l'éther chloroxalique est fumant, a l'odeur de l'aldéhyde chloré, et distille en partie avant que la masse ait atteint la température de +120 degrés. La portion distillée a tous les caractères de l'aldéhyde chloré, c'est-à-dire qu'elle se transforme en chloracétamide par l'action de l'ammoniaque, se convertit, par l'eau, en acide chloracétique, et donne, par l'alcool, de l'éther chloracétique.

La portion du liquide qui exige une température supé-

rieure à + 120 degrés, pour distiller, si on la soumet brusquement à la chaleur de la flamme d'une lampe à alcool, entre en vive ébullition, dégage du phosgène et de l'oxyde de carbone, et laisse distiller un liquide formé en partie d'aldéhyde chloré.

En un mot, à force de répéter des distillations brusques, une quantité donnée d'éther chloroxalique se convertit complétement en phosgène, oxyde de carbone et aldéhyde chloré.

L'équation suivante explique le mode de décomposition de l'éther chloroxalique sous l'influence de la chaleur :

$$\underset{\text{Éther chloroxalique.}}{C^6Cl^5O^4} = \underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^4Cl^4O^2} + \underset{\text{Phosgène.}}{CClO} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO.}$$

J'ai remarqué qu'en ouvrant les flacons qui renfermaient, depuis quelque temps, de l'éther chloroxalique, il se dégageait une fumée ayant l'odeur caractéristique du phosgène, et il m'est arrivé souvent de voir sauter les bouchons de certains flacons qui contenaient de cet éther depuis longtemps.

Deux fois j'ai cassé sous l'eau des tubes remplis, depuis quelques mois, d'éther chloroxalique, et j'ai toujours obtenu un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; et, dans l'eau, j'ai trouvé constamment de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloracétique.

Il paraîtrait, d'après cela, que l'éther chloroxalique éprouve, par l'influence du temps, une décomposition égale à celle qu'il éprouve immédiatement par l'action de la chaleur.

Éther perchloracétique.

Avant de commencer mes recherches sur l'éther perchloracétique découvert par M. F. Leblanc, j'ai voulu m'assurer de la nature des réactions propres à l'éther chloracétique; car cet éther, et non pas l'éther acétique ordinaire, devait me servir de point de comparaison.

Cette précaution paraîtra au moins superflue aux chimistes qui voient dans l'éther chloracétique l'équivalent exact de l'éther acétique; mais cependant cette précaution m'a amené à la découverte d'un corps qui m'a singulièrement aidé à interpréter plusieurs faits qui, sans cela, seraient restés obscurs, et auraient, pour ainsi dire, gêné l'ensemble du travail.

En appliquant à l'éther chloracétique ce que l'on sait de l'éther acétique, on peut considérer comme établi que l'éther chloracétique n'est décomposé ni par l'ébullition ni par le contact de l'alcool, et que les alcalis et l'ammoniaque le décomposent en acide chloracétique et en alcool. Quant à l'ébullition, à l'action des alcalis et de l'alcool, rien n'est plus vrai; mais quant à l'action de l'ammoniaque, l'analogie entre les éthers chloracétique et acétique se trouve en défaut.

Que l'on laisse de l'éther chloracétique, pendant 20 à 30 minutes environ, en contact avec de l'ammoniaque liquide, et l'on verra l'éther se solidifier en une masse cristalline.

En décantant l'ammoniaque qui est devenue alcoolisée, en pressant entre des feuilles de papier sans colle la masse cristalline, et puis en la soumettant à des cristallisations réitérées au moyen de l'eau bouillante, on finit par avoir des lames rectangulaires, transparentes, incolores, d'un goût sucré, fusibles à + 135 degrés, très-peu solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'alcool et l'éther. Cette matière, une fois fondue, commence à brunir à + 200 degrés environ, et entre en pleine ébullition entre + 238 et + 240 degrés. Broyée avec de l'hydrate de chaux, elle ne dégage point d'ammoniaque; mais elle en dégage si on la fait bouillir avec de la dissolution de potasse; digérée quelque temps dans l'ammoniaque liquide, elle finit par s'y dissoudre, et la dissolution convenablement évaporée donne des beaux prismes transparents d'un sel ammoniacal.

Tout fait donc croire que cette matière sucrée doit être un amide ; l'analyse nous en décélera sa nature.

I. $0^{gr},653$ de matière fondue ont donné 0,354 d'acide carbonique, et 0,0825 d'eau.

II. $0^{gr},417$ ont donné 1,103 de chlorure d'argent ; 0,500 ont donné 36 centimètres cubes d'azote à la température de + 18 degrés ; pression, 740 millimètres.

Ces résultats représentent les rapports suivants :

Carbone	14,78
Chlore	65,50
Hydrogène	1,40
Azote	8,30
Oxygène	10,22
	100,00

qui, traduits en équivalents, donnent :

			Trouvé.
C^4	300	14,80	14,78
Cl^3	1327	65,46	65,30
H^2	25	1,23	1,40
Az	175	8,62	8,30
O^2	200	9,89	10,22
	2027	100,00	100,00

$= C^4Cl^3H^2AzO^2$.

Ces rapports représentent justement la composition du chloracétamide. En effet,

$$C^8Cl^3H^5O^4 + H^3Az = C^4Cl^3O^2AzH^2 + C^4H^6O^2.$$

Éther chloracétique. Ammoniaque. Chloracétamide. Alcool.

Le sel ammoniacal, dans lequel se transforme le chloracétamide, doit être nécessairement du chloracétate d'ammoniaque. En effet, c'est ce que j'ai pu constater par la vérification des réactions caractéristiques propres aux chloracétates. Ainsi, j'ai introduit une certaine quantité du sel ammoniacal provenant du chloracétamide dans une cornue, et j'ai ajouté un peu d'ammoniaque caustique. Après quelques instants que le liquide était en ébullition, une huile à vapeur sucrée a paru dans le récipient, et plus tard quelques cristaux de carbonate d'ammoniaque se sont

condensés dans le col de la cornue. D'ailleurs, le liquide distillé dans le même temps que l'huile était très-effervescent par le contact des acides et dégageait de l'ammoniaque par le contact des alcalis.

Comme l'huile distillée avec le carbonate d'ammoniaque était du chloroforme (vu la manière dont il se décomposait par l'alcool potassique), il est évident que le sel ammoniacal esssayé était du chloracétate d'ammoniaque.

L'ammoniaque gazeuse, en simple contact avec l'éther chloracétique, n'exerce aucune action, du moins dans un laps de temps limité; mais si l'on distille dans un courant de gaz ammoniac sec, de l'éther chloracétique, on obtient un liquide qui, plus tard, cristallise en lames mouillées par de l'alcool. Ainsi, l'ammoniaque liquide ou gazeuse, en agissant sur l'éther chloracétique, produit le même effet.

J'ai essayé, sans succès, d'obtenir le chloracétamide par la distillation sèche du chloracétate d'ammoniaque; mais, en revanche, j'ai pu suivre la marche de la décomposition ignée de ce sel. Cette marche est, en général, la même qui a été signalée par M. Kolbe pour tous les chloracétates métalliques.

Voilà ce que j'ai observé dans la distillation sèche du chloracétate d'ammoniaque cristallisé.

Le chloracétate d'ammoniaque cristallisé fond vers + 80 degrés, bout entre +110 et +115 degrés, en dégageant de suite des vapeurs de chloroforme et de carbonate d'ammoniaque. Ces vapeurs deviennent de plus en plus sensibles à mesure que la distillation avance, si bien que, vers +145 degrés, le carbonate d'ammoniaque commence à cristalliser dans le col de la cornue. Enfin, vers +160 degrés, toute fluidité de la masse disparaît, et le résidu est un peu jaunâtre et en paillettes talqueuses. Ces paillettes sont insipides, très-solubles dans l'eau, dégagent de l'ammoniaque par les alcalis à froid, et, chauffées à la température produite par la flamme d'une petite lampe à alcool, fondent, se décom-

posent, laissent dégager du chlorure d'ammonium et un gaz ayant l'odeur caractéristique du phosgène. Ce gaz est un mélange de phosgène et d'oxyde de carbone; car, une fois qu'il a été lavé par de l'alcool, ce qui reste est de l'oxyde de carbone, et, si on le lave avec de l'eau, ce qui reste est un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et l'eau renferme beaucoup d'acide chlorhydrique.

La décomposition du chloracétate d'ammoniaque offrirait donc deux phases, dont l'une représentée par la fusion aqueuse, et l'autre par la fusion ignée. Pendant la première phase, le chloracétate d'ammoniaque hydraté se décomposerait en chloroforme et carbonate d'ammoniaque; pendant la seconde phase, le sel anhydre se décomposerait en chlorure d'ammonium, phosgène et oxyde de carbone.

Première phase.

$$C^4Cl^3O^4H^4Az, 4HO = C^2HCl^3 + C^2O^4, AzH^4O, HO + 2HO.$$

Chloracétate d'ammoniaque cristallisé.	Chloroforme.	Bicarbonate d'ammoniaque.	Eau.

Seconde phase.

$$C^4Cl^3O^4H^4Az = ClAzH^4 + CO + 2COCl.$$

Chloracétate d'ammoniaque anhydre.	Chlorure d'ammonium.	Oxyde de carb.	Phosgène.

Nous avons vu antérieurement que le chloracétamide peut être obtenu par d'autres procédés. Déjà M. Cloez l'a préparé au moyen de l'action de l'ammoniaque sur l'éther chloroformique, et nous verrons tout à l'heure que la source la plus abondante de ce corps est l'éther perchloracétique.

La propriété qu'a cet amide de se convertir en un sel ayant des caractères bien tranchés, la propriété qu'a l'éther chloracétique de se transformer, par l'action de l'ammoniaque, en un amide d'une nature si facile à reconnaître, ont été pour moi de puissants auxiliaires, pour abréger mes recherches et pour m'épargner de faire une foule d'analyses.

Ainsi, le plus souvent, lorsque j'ai eu à décider si j'avais entre les mains de l'éther chloracétique, l'action de l'ammoniaque me donnait le moyen de sortir d'incertitude. Il en

hydratés, se dissout à la longue dans l'ammoniaque liquide, en produisant du chloracétate d'ammoniaque.

A tous ces caractères il est facile de reconnaître le chloracétamide.

Dans le liquide ammoniacal où s'est formé le chloracétamide, on ne trouve que du chlorure d'ammonium.

L'ammoniaque gazeuse n'agit pas autrement que l'ammoniaque liquide. Dès que l'éther perchloracétique se trouve en contact avec le gaz ammoniac sec, il se solidifie, avec grand dégagement de chaleur. La masse solide est soluble en partie dans l'éther : ce qui ne se dissout pas est du sel ammoniac; la portion qui se dissout est du chloracétamide, car il possède tous les caractères et toutes les propriétés de la matière sucrée que l'on obtient par l'ammoniaque liquide. Comme il ne se forme aucun produit secondaire, on voit facilement que l'éther perchloracétique est la source la plus riche et la plus abondante à laquelle on ait à puiser pour obtenir le chloracétamide.

Rien n'est plus facile que de se rendre compte, au moyen d'une équation, de la production de cet amide, par l'action de l'ammoniaque sur l'éther perchloracétique :

$$C^8 Cl^8 O^4 + 4 Az H^3 = 2 C^4 Cl^3 O^2 Az H^2 + 2 Cl H^4 Az.$$

Éther perchloracétique.	Ammoniaque.	Chloracétamide.	Chlorure d'ammonium.

Action de la chaleur sur l'éther perchloracétique. — Si l'on contraint de la vapeur d'éther perchloracétique à traverser un tube rempli de fragments de verre, ayant une température voisine du rouge sombre, on obtient un liquide fumant, qui n'est pas homogène; car, distillé, sans dépasser les +150 degrés, il laisse pour résidu de l'éther perchloracétique non altéré, ainsi que le prouvent sa densité et l'analyse suivante :

I. 0gr,456, résidu de la distillation à +150 degrés, ont donné 0,009 d'eau et 0,220 d'acide carbonique.

II. 0gr,363 de la même matière ont donné 1,135 de chlorure d'argent.

Ce qui fait :

Carbone..........	13,2	
Hydrogène........	0,2	$= C^8Cl^8O^4$. Éther perchloracétique.
Chlore...........	77,2	
Oxygène..........	9,4	
	100,0	

Quant au liquide fumant, si on le distille plusieurs fois, et qu'on tienne compte seulement de la portion qui passe à une température constante, on trouvera qu'une grande quantité a distillé à +118 degrés, qu'elle est douée d'une densité égale à 1,6 et d'une odeur caractéristique d'aldéhyde chloré ; on trouvera, en outre, qu'elle se dissout dans l'eau, en se convertissant en acide chloracétique, et qu'elle se transforme, par l'action de l'ammoniaque, en un corps sucré doué de toutes les propriétés du chloracétamide. Ce liquide, en un mot, a tous les caractères de l'aldéhyde chloré.

L'éther perchloracétique subit donc, par la chaleur, une métamorphose isomérique :

$$\underset{\text{Éther perchloracétique.}}{C^8Cl^8O^4} = \underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{2\,C^4Cl^4O^2}.$$

Cette transformation avait déjà été soupçonnée par M. F. Leblanc, lorsqu'en voulant déterminer la densité de la vapeur de l'éther perchloracétique, il l'avait trouvée beaucoup plus faible que le calcul l'indiquait. Ce chimiste dit, à cette occasion, que peut-être, sous l'influence d'une température élevée, l'éther perchloracétique se transformait, en partie, en un produit isomérique dont la condensation des éléments représenterait l'aldéhyde perchloré.

L'isomérie de l'éther perchloracétique et de l'aldéhyde chloré est un rare exemple, dans la chimie organique, de deux corps de provenance entièrement différente, et partageant néanmoins, sans exception, toutes les propriétés chimiques, et ne différant entre eux que par la densité et le point d'ébullition.

Il est certain qu'un chimiste qui connaîtrait l'histoire

chimique de l'aldéhyde chloré, et point celle de l'éther perchloracétique, pourrait soutenir que ce dernier corps n'est que de l'aldéhyde chloré plus condensé, et reproduisant un des cas d'isomérie qui sont si fréquents parmi les hydrogènes carbonés. En effet, pourquoi jugerait-il autrement, en voyant qu'un litre de vapeur d'un de ces deux corps pèse justement le double d'un litre de vapeur de l'autre? en voyant que ces deux corps se transforment également en acide chloracétique par l'action de l'eau ou des alcalis; en éther chloracétique, par l'action de l'alcool, et en chloracétamide, par l'action de l'ammoniaque? en voyant, enfin, que le plus dense des deux corps se transforme dans le moins dense, par l'action de la chaleur?

Éther chlorosuccinique.

De tous les éthers perchlorés connus, l'éther chlorosuccinique est le seul qui renferme encore de l'hydrogène. Malgré tous ses efforts, M. Cahours n'est pas parvenu à chasser la dernière molécule d'hydrogène, circonstance qui a fait dire à cet habile chimiste que l'acide succinique était un acide tribasique. S'il en était ainsi, il est évident que l'hydrogène, rebelle à l'action du chlore, ne pourrait être éliminé que par un métal : de même que nous voyons, dans l'acide acétique, seulement 3 molécules d'hydrogène céder leur place au chlore, et la quatrième molécule ne la céder qu'à un métal.

Mais quelle que soit la cause de la persistance de cette dernière molécule d'hydrogène de l'éther succinique, je ferai remarquer que, néanmoins, l'éther chlorosuccinique partage avec les éthers complétement déshydrogénés les caractères distinctifs, pour ainsi dire de famille. Aussi est-il oléifié par l'alcool, amidisé par l'ammoniaque, et se décompose-t-il soit par les alcalis, soit par la chaleur, de manière à ne pas s'écarter de l'allure ordinaire des autres éthers perchlorés placés dans les mêmes circonstances.

Pour bien comprendre les réactions que je vais décrire, il faut se figurer l'éther chlorosuccinique comme étant composé de 2 molécules d'éther chlorocarbonique et de 1 molécule complémentaire.

2 éther chlorocarbonique........	$C^{10}Cl^{10}O^{6}$
Molécule complémentaire......	$C^{6}\ Cl^{2}\ O^{2}H$
Éther chlorosuccinique........	$C^{16}Cl^{12}O^{8}H$

De cette manière, on trouvera tout simple de rencontrer toutes les réactions de l'éther chlorocarbonique, plus un corps qui, tantôt ne diffère de la molécule complémentaire que par les éléments de l'eau, tantôt par 1 molécule d'azote de plus, suivant la nature de l'influence qui provoque sa mise en liberté.

Action de l'alcool sur l'éther chlorosuccinique. — L'éther chlorosuccinique ne se dissout dans l'alcool qu'à l'aide de la chaleur : dès que sa dissolution est complète, il n'est plus possible d'en retirer la moindre trace ; tout est décomposé et transformé en une huile que l'eau peut rendre libre.

Cette huile a l'odeur aromatique de l'éther chloracétique, elle n'est point homogène, et pour abréger une description qui serait trop longue, je me bornerai à établir qu'elle offre tous les caractères dont est douée l'huile dans laquelle se transforme l'éther chlorocarbonique après avoir subi l'action de l'alcool. Aussi y trouve-t-on de l'éther chloracétique et de l'éther carbonique, mais il faut ajouter que l'on y trouve également un autre éther particulier dont l'acide qui le constitue peut être isolé par le procédé suivant :

Que l'on jette quelques morceaux de potasse dans l'huile provenant de l'action de l'alcool sur l'éther chlorosuccinique, bientôt une réaction vive se manifeste, la masse s'échauffe et entre en ébullition ; il faut même avoir la précaution d'agiter, en ajoutant un peu d'eau pour refroidir, car autrement la masse noircirait et l'expérience pourrait manquer. Pendant la réaction, il y aura un dégagement

considérable d'alcool, et une fois la réaction terminée, tout sera devenu soluble dans l'eau. On verse un excès d'acide chlorhydrique et l'on fait évaporer : bientôt on verra une huile de couleur ambrée se réunir au fond du récipient évaporatoire ; avec une pipette on l'enlève et on le jette dans l'eau, où elle ne tarde pas à se dissoudre. En évaporant cette dissolution, l'huile va reparaître : on la redissout de nouveau dans l'eau et l'on répète cette opération jusqu'à ce que l'eau surnageant sur l'huile ne soit plus louchie par le nitrate d'argent. Ce moment arrivé, on transporte l'huile dans le vide où doivent se trouver de l'acide sulfurique et de la potasse concassée. Au bout de quelques jours, elle y cristallise, et, en cristallisant, elle met en liberté un peu de chlorure de potassium. Il faut donc reprendre la masse cristallisée par un peu d'alcool absolu, décanter rapidement et introduire de nouveau dans le vide. La matière ne tardera pas à cristalliser, mais elle sera accompagnée par une substance onctueuse (provenant de l'action de l'alcool) dont on se débarrassera par des pressions réitérées dans du papier joseph. Cependant la matière n'est pas tout à fait pure, car elle renferme encore du chlorure de potassium. Il faut donc répéter les dissolutions dans l'alcool, les cristallisations dans le vide et les pressions dans le papier, jusqu'à ce que la matière, brûlée sur une feuille de platine, ne laisse pas le moindre résidu. Pour arriver à ce degré de pureté, il faut essuyer une perte considérable, qui le serait encore davantage si, à la place d'alcool, on se servait d'éther sulfurique pour dissolvant.

La matière bien pure n'est point hygroscopique, est extrêmement acide et tache en blanc le point de la langue avec lequel elle se trouve en contact. Elle fond à + 60 degrés ; à + 75 degrés, elle commence à répandre des fumées qui, par le contact d'un corps froid, se condensent sous la forme de prismes soyeux très-déliés. Par le refroidissement, l'acide fondu se prend en une masse rayonnée très-blan-

che. Une dissolution étendue de cet acide n'est pas troublée par le nitrate d'argent, mais une dissolution concentrée donne de suite un magma cristallin formé de petits prismes très-brillants, peu sensibles, à froid, à l'action de la lumière, mais très-sensibles à chaud. Aucun sel ne précipite la dissolution étendue de cet acide, même quand elle serait saturée par de l'ammoniaque. Son sel ammoniacal cristallise en longues fibres asbestoïdes et point déliquescentes. J'appelle cet acide *acide chlorosuccique*. Voici son analyse :

I. 0gr,485 d'acide chlorosuccique fondu ont donné 0,377 d'acide carbonique et 0,055 d'eau; 0,275 de matière ont donné 0,702 de chlorure d'argent.

II. 0gr,529 de matière ont donné 0,412 d'acide carbonique et 0,061 d'eau.

Ces analyses représentent les rapports suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Carbone	21,20	21,42	21,31
Hydrogène	1,25	1,28	1,26
Chlore	63,00	"	"
Oxygène	14,55	"	"
	100,00		

Ces rapports mènent à la formule

Acide chlorosuccique......... $C^8Cl^6H^4O^6$.

En effet,

		Calculé.	Trouvé.	
C^8	450,0	21,40	21,31	Acide chlorosuccique. $C^8Cl^3H^2O^3$.
Cl^3	1327,8	63,14	63,00	
H^2	25,0	1,18	1,26	
O^3	300,0	14,28	14,43	
	2102,8	100,00	100,00	

Voici l'analyse du chlorosuççate d'argent :

I. 0gr,744 de chlorosuççate d'argent desséché dans le vide ont donné 0,344 d'acide carbonique et 0,038 d'eau.

II. 0gr,682 de ce sel brûlés dans une capsule de porcelaine, après avoir été arrosés d'alcool, ont laissé un résidu de chlorure d'argent pesant 0,354.

Ce qui fait :

	Trouvé.			Calculé.
Carbone...	12,60	C^6...	450,00	13,07
Hydrogène.	0,56	H^1...	12,50	0,36
Argent	39,09	Ag^1..	1351,60	39,26
Chlore . .. }	47,75	Cl^3..	1327,80 }	47,31
Oxygène... }		O^3,..	300,00 }	
	100,00		3441,90	100,00

$= C^6 Cl^3 HO^3, Ag O$.
Chlorosucçate d'argent

L'action de l'alcool sur l'éther chlorosuccinique peut donc s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther chloro-succinique.}}{C^{16}Cl^{13}O^8H} + \underset{\text{Alcool.}}{5\,C^4H^6O^2} = \begin{cases} \text{Éther carbonique........} & 2\,C^5\ H^5O^3, \\ \text{Éther chloracétique......} & 2\,C^8\ H^5O^4Cl^3, \\ \text{Éther chlorosuccique.....} & 1\,C^{10}\ H^6O^3Cl^3, \\ \text{Acide chlorhydrique.....} & 4\ \ H\ \ Cl \\ \text{Eau ....} & 1\ \ HO \end{cases}$$

On voit que les réactions provoquées par l'alcool sont précisément celles qui auraient dû se présenter si l'éther chlorosuccinique avait été un composé d'éther chlorocarbonique et d'un anhydride $C^6Cl^3HO^2$; en dénommant donc *chlorosuccide* ce supposé anhydride, on peut formuler l'équation précédente de manière à laisser apercevoir séparément les réactions qui se rapportent à l'éther chlorocarbonique et celles qui se rapportent à l'anhydride :

$$\underset{\text{Éther chlorosuccinique.}}{C^{16}Cl^{13}O^8H} = \begin{cases} \underset{\text{Éther chlorocarbonique.}}{2C^5Cl^5O^3} + 4\,C^4H^6O^2 = \begin{cases} \text{Éther carbonique...} & 2C^5H^5O^3, \\ \text{Éther chloracétique.} & 2C^8H^5O^4Cl^3 \\ \text{Acide chlorhydrique} & 4\ \ H\ \ Cl \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\quad \text{(Alcool.)} \\ \underset{\text{Chlorosuccide.}}{C^6Cl^3O^2H} + 1\,C^4H^6O^2 = \begin{cases} \text{Éther chlorosucciq.} & 1\,C^{10}H^6O^3Cl \\ \text{Eau...............} & 1\ \ H\,O. \end{cases} \end{cases}$$

Nous allons trouver une confirmation de cette manière d'envisager l'éther chlorosuccinique dans l'action de la potasse, de l'ammoniaque et de la chaleur.

Action de la potasse sur l'éther chlorosuccinique. — 50 grammes d'éther chlorosuccinique ont été chauffés dans une cornue tubulée jointe à un récipient, avec une dissolution concentrée renfermant 150 grammes de potasse. Il

s'est opéré une vive réaction, et tout l'éther a disparu sans que j'aie aperçu la moindre trace de chloroforme; la liqueur de la cornue renfermait une grande quantité de chlorure de potassium et était devenue très-effervescente; je l'ai sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, et je l'ai exposée, sans la sortir de la cornue, à la température de l'eau bouillante, pour la concentrer et la faire cristalliser sans perdre le produit de son évaporation. Ce produit, saturé avec du carbonate de soude desséché, traité ensuite par de l'acide sulfurique et distillé de nouveau, a donné un liquide acide qui, mis en contact avec du nitrate d'argent, filtré (pour séparer le chlorure d'argent) et saturé avec un peu d'ammoniaque, a donné toutes les réactions de l'acide formique, c'est-à-dire formation d'argent métallique et dégagement d'acide carbonique. Avec le bichlorure de mercure, j'ai encore obtenu une nouvelle preuve de la présence de l'acide formique, car il y a eu formation d'une grande quantité de protochlorure de mercure; enfin, avec le bioxyde de mercure, j'ai obtenu un dépôt de mercure métallique et un dégagement considérable d'acide carbonique.

La formation des acides formique, carbonique et chlorhydrique pendant l'action de la potasse sur l'éther chlorosuccinique, me paraît donc prouvée.

Dans le même temps que l'acide formique distillait dans le récipient, il se formait dans la cornue un dépôt huileux ambré, qui, traité de la même manière que l'huile ambrée obtenue par l'action de l'alcool, a donné une matière cristallisée ayant tous les caractères, sans exception, de l'acide chlorosuccique. Voici son analyse :

I. 0gr,529 de matière fondue ont donné 0,409 d'acide carbonique et 0,060 d'eau.

II. 0gr,304 de la même matière ont donné 0,778 de chlorure d'argent.

Ce qui fait :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone....	21,12	C^6....	450	21,40	$= C^6 Cl^3 H^2 O^3$. Acide chlorosuccique.
Chlore......	63,13	Cl^3...	1327,8	63,14	
Hydrogène..	1,25	H^2....	25,0	1,18	
Oxygène....	14,50	O^3....	300,0	14,20	
	100,00		2102,8	100,00	

L'action de la potasse sur l'éther chlorosuccinique rappelle cette même action sur l'éther chlorocarbonique, avec la seule différence qu'il se forme de plus de l'acide chlorosuccique. On conçoit très-aisément cette action par cette équation :

$$C^{16}Cl^{13}O^8H \text{ (Éther chlorosuccinique)} = \begin{cases} 2\,C^5Cl^5O^3 \text{ (Éther chlorocarbonique)} + 18\,KO \text{ (Potasse)} + 2\,HO \text{ (Eau)} = \begin{cases} \text{Carbonate de potasse...} & 6\,C\,O^2\,K; \\ \text{Formiate de potasse....} & 2\,C^2O^4HK; \\ \text{Chlorure de potassium..} & 10\,K\,(\end{cases} \\ C^6Cl^3O^2H \text{ (Chlorosuccide)} + 1\,KO\ldots\ldots = \text{Chlorosucçate de potasse.} \quad C^6O^4HK(\end{cases}$$

Action du gaz ammoniac sec sur l'éther chlorosuccinique. — Quand on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'éther chlorosuccinique en poudre, on aperçoit de suite que la masse s'agglutine et que la température s'élève ; on voit dans le même temps l'atmosphère intérieure de la cornue se remplir de paillettes miroitantes, dont une portion et entraînée dans la partie froide de l'appareil. Dès qu'il n'y a plus d'action et que la température de l'appareil s'est mise en équilibre avec la température ambiante, on retire de la cornue la matière, on la pulvérise et on la soumet à l'action d'un nouveau courant de gaz ammoniac sec; on répète cette opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus la moindre apparence de réaction. A ce moment, on remarquera que la masse est devenue couleur chocolat et a pris un aspect cristallin. On la pulvérise et on la met en contact avec l'éther sulfurique pendant plusieurs heures. Ce que l'éther sulfurique ne dissout point est formé de chlorure d'ammonium et d'une petite quantité de matière brune, ayant tous les caractères du paracyanogène. La liqueur éthérée, aban-

donnée à une évaporation spontanée, laisse un résidu cristallin qu'on traite par un peu d'eau et qu'on jette sur un filtre, en continuant à le laver avec des petites portions d'eau froide, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus sensiblement amère. La liqueur filtrée est colorée et limpide; si l'on y verse un peu d'acide chlorhydrique, elle se trouble et laisse déposer une huile qui cristallise immédiatement.

Pour procéder avec ordre, occupons-nous d'abord de la matière qui est restée sur le filtre, ensuite nous nous occuperons de la matière qui a été mise en liberté par l'acide chlorhydrique.

La matière du filtre, dissoute dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement sous la forme de paillettes très-blanches, ayant une saveur sucrée très-prononcée: elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau froide, fusible entre + 138 degrés à + 140 degrés; chauffée brusquement, elle se vaporise sous la forme de paillettes irisées miroitantes. Broyée avec de la chaux hydratée, elle ne dégage point d'ammoniaque, et bouillie avec de la potasse, elle en dégage considérablement; digérée longtemps dans l'ammoniaque liquide, elle s'y dissout et donne naissance à un sel ammoniacal très-amer sous forme de paillettes blanches onctueuses.

Tous ces caractères sont ceux du chlorocarbéthamide; mais comme il y a beaucoup d'amides chlorés qui ont à peu près ces mêmes caractères, j'ai jugé indispensable d'en faire l'analyse que voici :

I. 0gr,600 de matière fondue ont donné 0,587 de chlorure d'argent.

II. 1gr,120 de matière ont donné 0,628 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

III. 0gr,432 de matière ont donné 39 centimètres cubes d'azote à + 20 degrés; pression, 751 millimètres.

Ou bien :

	Trouvé.			Calculé.	
Chlore.....	65,23	Cl^7....	3097	65,24	$= C^{10} Cl^7 H^6 Az^3 O^5$, Chlorocarbéthamide.
Carbone....	15,30	C^{10}....	750	15,79	
Hydrogène..	1,59	H^6.....	75	1,57	
Azote......	10,50	Az^3....	525	11,05	
Oxygène....	7,38	O^3.....	300	6,35	
	100,00		4747	100,00	

Point de doute que cette substance ne soit du chlorocarbéthamide.

Passons maintenant à la matière qui a été mise en liberté par l'acide chlorhydrique, et provenant des lavages du chlorocarbéthamide. On prévoit déjà que cette matière doit être un acide qui se trouve mélangé au chlorocarbéthamide sous la forme de sel ammoniacal.

Cet acide, rendu libre immédiatement par l'acide chlorhydrique, est brun : on le décolore en le dissolvant plusieurs fois de suite dans l'ammoniaque, et, en le précipitant par l'acide chlorhydrique, on le débarrasse de ce dernier acide en le fondant dans l'eau chaude, en le dissolvant ensuite dans l'alcool, et en l'abandonnant à une évaporation spontanée. Ainsi préparé, il a les caractères suivants : prismes à 4 pans, terminés par des pyramides ; saveur extrêmement amère, faisant effervescence avec les carbonates ; peu ou point soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther ; fusible dans l'eau entre + 83 et + 85 degrés ; fusible dans l'air à + 200 degrés, mais après avoir commencé à se sublimer à + 125 degrés, et à jaunir à + 150.

Cet acide, saturé par de l'ammoniaque, et en dissolution concentrée, donne, avec les sels de cuivre, un précipité couleur lilas ; avec les sels de chaux, un précipité blanc cristallin, formé de petits prismes ; avec les sels de peroxyde de mercure et d'oxyde d'argent, des précipités blancs amorphes. Il ne précipite point les dissolutions de chlorure

de barium, de sulfate de magnésie, de sulfate de manganèse et de sulfate de zinc. Voici l'analyse de cet acide :

I. 0gr,651 de matière desséchée à + 100 degrés ont donné 1,609 de chlorure d'argent ; 0,486 de matière à + 100 degrés ont donné 33 centimètres cubes d'azote à + 20°,5 ; pression, 760 millimètres ; 0,5695 de matière ont donné 0,429 d'acide carbonique et 0,040 d'eau.

II. 0gr,545 de matière ont donné 1,349 de chlorure d'argent ; 0,770 de matière ont donné 52cc,25 d'azote à + 20°,5 ; pression, 760 millimètres ; 0,501 de matière ont donné 0,379 d'acide carbonique et 0,035 d'eau.

En centièmes et en équivalents :

	I.	II.	Moyenne trouvée.			Calculé.	
Carbone...	20,56	20,62	20,59	C^6..	450	20,78	$=C^6Cl^6HAzO^2$.
Chlore.....	61,00	61,06	61,03	Cl^6.	1327	61,32	
Hydrogène.	0,77	0,77	0,77	H^1..	12,5	0,57	
Azote.....	8,00	7,98	7,99	Az^1.	175	8,08	
Oxygène...	9,67	9,57	9,62	O^2..	200	9,25	
	100,00	100,00	100,00		2164,5	100,00	

Par la raison que cet acide renferme de l'azote, je l'appellerai *acide chlorazosuccique*.

Si l'on compare l'acide chlorazosuccique à l'acide chlorosuccique, on voit qu'ils diffèrent entre eux en ce que le premier renferme 1 équivalent d'azote, l'autre, les éléments de 1 équivalent d'eau de plus :

Acide chlorazosuccique........ $C^6 Cl^6 Az H O^2$
Acide chlorosuccique.......... $C^6 Cl^6 H^2 O^3$

Si, d'un autre côté, on compare l'acide chlorazosuccique au chlorosuccide (que je suppose faire partie constituante de l'éther chlorosuccinique), on ne trouve d'autre différence entre ces deux corps que 1 équivalent d'azote :

Acide chlorazosuccique........ $C^6 Cl^6 Az H O^2$
Chlorosuccide .... $C^6 Cl^6 H O^2$

Maintenant, pour nous rendre compte de la formation de l'acide chlorazosuccique, il faut d'abord que nous nous figurions cet acide à l'état de sel ammoniacal. Il faudra encore qu'ici, comme ailleurs, nous considérions l'éther chlorosuccinique comme étant formé d'éther chlorocarbonique et

de chlorosuccide. Nous savons que le chlorocarbéthamide ne diffère de l'éther chlorocarbonique que par 3 molécules d'amidogène de plus, et 3 molécules de chlore, 3 d'oxygène de moins.

Éther chlorocarbonique...	$C^{10} Cl^{10} O^6$
Chlorocarbéthamide.............	$C^{10} Cl^7 O^3$, 3 Ad
Différence........	$-Cl^3 - O^3 + 3$ Ad

Mais, en admettant que les 3 molécules de chlore s'appliquent à la formation de l'amidogène, il est clair qu'il n'y reste que 3 molécules actives d'oxygène.

Supposons ces 3 molécules d'oxygène naissant, en présence de 2 molécules d'ammoniaque et de 1 molécule de chlorosuccide : il pourra arriver que 1 molécule d'ammoniaque soit entièrement réduite, que son azote se combine au chlorosuccide qui, en présence de la deuxième molécule d'eau, se salifie et s'hydrate.

Une équation expliquera mieux ma pensée :

$C^{16} Cl^{12} H O^8 =$ (Éther chlorosuccinique.)

{ Éther chlorocarbonique. $2 C^5 Cl^5 O^3 + 6 H^3 Az =$ { $C^{10} Cl^7 O^3 Az^3 H^6$, chlorocarbétham[ide] ; 3... $Cl\ Az\ H^4$, chlorure d'amm[onium] ; 3......... Oxygène.......

Ammoniaque.

$C^6 Cl^2 O^2 H + 2 H^3 Az =$ $C^6 Cl^2 O\ Az, H^4 O\ Az, H^2 O^2$;
Chlorosuccide. Chlorazosuccate d'ammoniaque hydraté.

Cette équation suppose que le chlorosuccate d'ammoniaque se produit à l'état d'hydrate. J'ai donc jugé convenable de constater si le chlorazosuccate d'ammoniaque, préparé directement, était hydraté, et si, dans cet état, il était soluble dans l'éther sulfurique.

En me livrant à cette recherche, j'ai pu observer une transformation très-bizarre, qui fait croire que l'acide chlorazosuccique est une substance peu douée de stabilité.

J'ai dissous de l'acide chlorazosuccique dans de l'eau ammoniacale, et j'ai concentré dans le vide ; la masse a cris-

tallisé en partie, mais en partie elle est restée molle et sirupeuse. Cette circonstance m'a fait soupçonner que j'avais un mélange des sels à différents degrés de saturation; cependant la masse était soluble dans l'éther sulfurique, et offrait les réactions que j'ai décrites plus haut. Désespérant de pouvoir en faire une analyse qui méritât confiance, j'ai tenté de séparer ces différents sels à l'aide des différents dissolvants, et pour cela j'ai commencé par dessécher au bain-marie. Grand a été mon étonnement de voir qu'à cette température il s'est manifesté une effervescence, et, dans le même temps, tous les indices d'une profonde décomposition. En effet, dès que l'effervescence a cessé, j'ai traité le résidu par de l'éther sulfurique, qui a refusé de dissoudre une quantité considérable de chlorure d'ammonium; la portion dissoute a été abandonnée à une évaporation spontanée, et j'ai obtenu ainsi un sirop assez dense, qui s'est solidifié immédiatement par le simple contact avec de l'eau. Cette matière, dissoute dans l'eau bouillante, a cristallisé, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles d'aspect soyeux extrêmement déliées et d'une blancheur éclatante. En répétant deux à trois fois les cristallisations, j'ai obtenu la matière sans la moindre trace ni de chlorure d'ammonium, ni d'aucun autre sel ammoniacal. En voici les caractères : substance en aiguilles prismatiques d'une grande blancheur; très-peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'alcool et l'éther; douée d'un goût légèrement sucré, qui ne se manifeste qu'au bout de quelque temps; fusible entre + 86 et + 87 degrés en un liquide transparent qui, à une température plus élevée, entre en ébullition, distille sans apparence d'altération, et se fige en beaux cristaux prismatiques transparents d'abord, mais qui, plus tard, deviennent opaques et prennent l'aspect de l'asbeste. Cette substance, broyée avec les alcalis hydratés, ne dégage point d'ammoniaque, mais elle en dégage considérablement par suite d'une ébullition prolongée; digérée dans l'ammo-

niaque liquide, elle n'y disparaît complétement qu'au bout de plusieurs semaines; mais, en attendant, le liquide devient brun et renferme du chlorure d'ammonium; bouillie avec de la potasse, tant qu'il y a dégagement d'ammoniaque, elle donne naissance à un sel potassique, soluble dans l'alcool, qui précipite le nitrate d'argent en une bouillie prismatique soluble dans beaucoup d'eau. Ce sel potassique produit un dépôt blanc amorphe, également soluble dans beaucoup d'eau, avec les dissolutions d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre et de bichlorure de mercure. Les sels de chaux, de baryte, de magnésie, de zinc et de manganèse n'en sont point précipités.

Comme il ne se forme point de chlorure d'ammonium, et qu'il n'y a point dégagement de gaz pendant la salification de cet amide (car ce corps en est un incontestablement), on peut croire qu'il n'y a pas de décomposition, et qu'il n'arrive pas par la potasse ce qui arrive par l'ammoniaque.

Voici les résultats de deux analyses:

I. 0gr,332 de matière fondue ont produit 0,796 de chlorure d'argent; 0,379 de matière ont donné 0,297 d'acide carbonique et 0,057 d'eau; 0,251 de matière ont donné 24cc,5 d'azote à + 21 degrés; pression, 764 millimètres.

II. 0gr,166 de matière provenant d'une nouvelle préparation ont donné 0,401 de chlorure d'argent; 0,402 de matière ont donné 0,297 d'acide carbonique et 0,062 d'eau; 0,350 de matière ont donné 36cc,25 d'azote à + 21 degrés; pression, 764 millimètres.

En centièmes et en équivalents:

	I.	II.	Moyenne trouvée.			Calculé.	
Carbone...	20,00	20,14	20,070	C^4..	300	20,20	$= C^4H^2Cl^3AzO$ Amide provenant du chlorazosuccate d'ammoniaque.
Hydrogène.	1,66	1,71	1,685	H^2..	25	1,68	
Chlore....	59,20	59,29	59,445	Cl^3.	885	59,59	
Azote.....	11,52	11,94	11,730	Az^1.	175	11,78	
Oxygène..	7,62	6,52	7,070	O^1..	100	6,75	
	100,00	100,00	100,000		1486	100,00	

En comparant la formule de cet amide à la formule du sel ammoniacal, d'où il dérive, on voit quels sont les élé-

ments éliminés, et l'on conçoit sous quelle forme cette élimination doit s'effectuer :

…zosuccate ammoniacal hydraté.	$C^6Cl^4AzO, H^4AzO, 2HO$	
…e..........	$C^4Cl^3\ O\ H^2Az$	
…fférence......	$C^2Cl\ Az\ H^2\ O, 2HO = ClAzH^4 + C^2O^3 =$ (Chlorure d'ammonium.)	Acide carbonique. CO^2, Oxyde de carbone. CO.

Ainsi, le chlorazosucçate d'ammoniaque hydraté, exposé à une température de + 100 degrés, se décomposerait en donnant naissance à un amide, à du chlorure d'ammonium, à de l'acide carbonique et à de l'oxyde de carbone.

J'ai déjà dit plus haut que, dans la décomposition du chlorazosucçate d'ammoniaque, il se forme du sel ammoniac; j'ai dit aussi qu'il y a une effervescence. Maintenant je puis ajouter que cette effervescence est occasionnée par un dégagement d'un mélange gazeux contenant de l'acide carbonique, ainsi que je m'en suis assuré par l'expérience. Quant au gaz qui l'accompagne, et qui devrait être, suivant la théorie, de l'oxyde de carbone, je ne puis rien en dire; car, faute d'avoir pu opérer sur une quantité assez forte, je me suis trouvé dans l'impossibilité de constater d'une manière précise la présence de l'oxyde de carbone.

Par cela même que ce corps est un amide, on peut se permettre de deviner la composition de l'acide auquel il peut donner naissance, par l'action des alcalis, et dont j'ai déjà signalé quelques caractères à l'état de sel potassique. Cet acide, que j'appellerai *acide chlorosuccilique,* peut être théoriquement représenté ainsi :

$$C^4Cl^3HO^3,$$

et je dénommerai ce nouvel amide *chlorosuccilamide.*

Abstraction faite des transformations du chlorazosucçate d'ammoniaque, on voit que l'action immédiate de l'ammoniaque sur l'éther chlorosuccinique rappelle absolument cette même action sur l'éther chlorocarbonique. Dans les

deux cas, il y a formation de chlorocarbéthamide, d'un sel ammoniacal et de chlorure d'ammonium. Pour l'éther chlorocarbonique, le sel ammoniacal provient d'une portion de l'éther même, et pour l'éther chlorosuccinique, le sel provient de la molécule complémentaire (chlorosuccide), laquelle, combinée par la pensée à l'éther chlorocarbonique, constitue l'éther chlorosuccinique.

Action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chlorosuccinique.—La marche générale de l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chlorosuccinique est la même que celle de l'ammoniaque gazeuse.

En versant de l'ammoniaque liquide sur de l'éther chlorosuccinique en poudre, récemment préparé, il y a une réaction si vive, qu'une grande portion de la matière est projetée bien loin. Mais, si l'éther chlorosuccinique est préparé depuis longtemps, il n'y a aucune action, et il ne s'en manifeste une qu'en chauffant légèrement le mélange. Cette action consiste dans une prompte disparition de l'éther chlorosuccinique, et une coloration plus ou moins prononcée de la masse liquide. Par le refroidissement, il se dépose une grande quantité de paillettes qui, dissoutes dans l'eau bouillante, cristallisent, par le refroidissement, avec tous les caractères physiques et chimiques du chlorocarbéthamide.

La liqueur colorée ammoniacale, saturée par de l'acide chlorhydrique, se trouble et laisse précipiter une huile qui cristallise, et qui est douée de tous les caractères nettement tranchés de l'acide chlorazosuccique. Le liquide, séparé de cet acide, et évaporé à siccité, ne laisse pour résidu que du chlorure d'ammonium.

L'action de l'ammoniaque liquide est donc identique avec celle de l'ammoniaque gazeuse, et en cela, nous trouvons un accord parfait entre l'éther chlorosuccinique et les autres éthers que nous avons précédemment examinés.

Action de la chaleur sur l'éther chlorosuccinique. — En distillant à +290 degrés de l'éther chlorosuccinique, en ayant soin de faire communiquer l'appareil distillatoire avec la cuve à mercure, on remarquera que, pendant tout le temps de la distillation, il se dégage du gaz acide carbonique. Le produit fixe de la distillation, qui est sous la forme d'une huille dense, très-fumante à l'air, et ayant l'odeur caractéristique de l'aldéhyde chloré, doit être mis en contact avec de l'eau, et abandonné à lui-même, pendant plusieurs semaines, sans oublier d'agiter le mélange de temps en temps. Au bout de quelques jours, l'odeur d'aldéhyde chloré aura entièrement disparu ; la masse de l'huile aura sensiblement diminué, et elle contiendra des rudiments de cristaux qui, peu à peu, augmenteront au point de convertir l'huile en une bouillie épaisse, tandis que l'eau, de son côté, sera devenue excessivement acide. On soutire l'eau, on décante la petite quantité d'huile qui reste avec les cristaux, on presse ceux-ci entre des feuilles de papier joseph, et on les fait cristalliser dans l'alcool. Ces cristaux ne sont autre chose que du sesquichlorure de carbone de M. Faraday.

L'eau renferme plusieurs acides, parmi lesquels on trouve en abondance l'acide chlorhydrique. On l'évapore jusqu'à demi-volume, et puis on le transporte dans le vide, en présence d'acide sulfurique et de fragments de potasse. On obtiendra ainsi un sirop incolore, incristallisable, qui ne contient plus que des traces d'acide chlorhydrique, mais qui contient de l'acide chloracétique; en effet, si l'on sature une portion de cette matière sirupeuse par de l'ammoniaque, et qu'on la fasse bouillir dans une cornue convenablement disposée, on verra bientôt se former du chloroforme, accompagné de carbonate d'ammoniaque. Cette matière acide ne contient pas seulement de l'acide chloracétique, elle contient aussi un autre acide que j'ai isolé de la manière suivante : J'ai étendu cette espèce de sirop avec

un peu d'eau, et puis je l'ai mis en contact avec du nitrate *d'argent : j'ai obtenu ainsi un magma* cristallin, composé *de très-petites aiguilles, que j'ai* jeté sur un filtre, et lavé *avec de petites portions d'eau* froide ; je l'ai ensuite délayé *dans un peu d'eau, et exposé* à l'action d'un courant d'hy-*drogène sulfuré. J'ai eu* ainsi du sulfure d'argent, et une *liqueur acide* qui, par la concentration, a mis en liberté *une huile, laquelle*, exposée dans le vide, s'est convertie *en une matière* cristalline douée de tous les caractères de *l'acide* chlorosuccique ; et comme il pouvait contenir des *traces* d'acide chloracétique, je l'ai traité de nouveau par *le nitrate* d'argent, et c'est par l'analyse de ce sel que j'ai *acquis* la certitude de la pureté et de la nature de l'acide.

Voici les résultats de cette analyse

I. $0^{gr},502$ de sel d'argent desséché dans le vide ont donné 0,236 d'acide carbonique et 0,024 d'eau.

II. $0^{gr},622$ de ce même sel ont produit 0,326 de chlore d'argent.

D'où l'on tire :

	Trouvé.			Calculé.
Carbone...	12,82	C^6...	450,0	13,07
Hydrogène.	0,53	H^1...	12,5	0,36
Argent....	39,47	Ag^1..	1351,6	39,26
Chlore.... }	47,18	Cl^3..	1327,8 }	47,31
Oxygène... }		O^3...	300,0 }	
	100,00		3441,9	100,00

$= C^6\,Cl^3\,H\,Ag\,O^3$.
Chlorosuccate d'argent.

On ne peut donc plus douter que cet acide soit de l'acide chlorosuccique.

Si maintenant on résume toutes les observations faites dans cette expérience, on sera amené à conclure : qu'il se forme de l'acide carbonique et du sesquichlorure de carbone, puisque leur présence est constatée directement ; qu'il se forme de l'aldéhyde chloré, ainsi que l'indiquent l'odeur caractéristique de ce corps et la présence de l'acide chloracétique dans l'eau ; enfin, que l'huile pyrogénée renferme le chlorosuccide qui, par un long séjour dans

l'eau, se transforme en acide chlorosuccique. Il est vrai qu'il n'y a pas de preuves directes de la présence du chlorosuccide dans l'huile pyrogénée; mais, quand on pense au temps considérable qui est nécessaire pour qu'une grande partie de cette huile devienne soluble dans l'eau; quand on pense que l'acide chlorosuccique normal ne se manifeste dans l'eau que très-lentement, la présence du chlorosuccide parmi les produits de la distillation sèche de l'éther chlorosuccinique devient assez probable.

L'action de la chaleur sur l'éther chlorosuccinique peut donc s'exprimer très-facilement; et pour faire saisir la liaison qu'il y a entre l'éther chlorocarbonique et l'éther chlorosuccinique soumis à l'action décomposante de la chaleur, je formulerai encore l'éther chlorosuccinique comme étant un composé d'éther chlorocarbonique et de chlorosuccide :

$$\underset{\text{Éther chlorosuccinique.}}{C^{16}Cl^{13}O^{8}H} = \left\{ \begin{array}{l} \underset{}{\overset{\text{Éther chlorocarbonique}}{2C^{5}Cl^{5}O^{3}}} + \text{chaleur} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Acide carbonique...} & 2CO^{2}, \\ \text{Aldéhyde chloré.....} & C^{4}O^{2}Cl^{4}, \\ \text{Sesquichlor. de carb..} & C^{4}\ Cl^{6}, \end{array} \right. \\ \qquad 200 \\ \qquad + \\ \underset{\text{Chlorosuccide.}}{C^{6}Cl^{3}O^{2}H} + \text{chaleur} = \text{Chlorosuccide.......} \quad C^{6}O^{2}Cl^{3}H \end{array} \right.$$

Sans rien préjuger sur la véritable constitution de l'éther chlorosuccinique, je ferai remarquer que, de toutes les réactions présentées par cet éther, il n'y en a pas une seule qui ne s'accorde avec l'hypothèse, que cette substance est composée d'éther chlorocarbonique et d'une molécule complémentaire, le chlorosuccide. Il est de fait que l'histoire de l'éther chlorosuccinique est une répétition exacte de l'histoire de l'éther chlorocarbonique, plus les phénomènes qui se rapportent au chlorosuccide (1).

---

(1) M. Schroeder, par des considérations d'un ordre tout particulier, est arrivé à une conclusion analogue pour l'acide succinique. Ce savant a dit que l'acide succinique était composé d'acide carbonique et d'un acide intermédiaire entre l'acide acétique et l'acide butyrique. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*; 3e série, t. XIII, p. 150.)

Le dédoublement curieux que présente l'éther chlorosuccinique m'a

Résumons maintenant, dans un tableau synoptique, les

---

donné l'idée de chlorurer des éthers à acide polybasique, dans l'espoir de découvrir, par leur étude, quelque rapport inattendu avec des substances connues. J'ai essayé de chlorurer l'éther aconitique, par exemple, dont l'acide est tribasique, mais j'ai été obligé d'y renoncer; car, au bout de quelques jours de chloruration, l'éther est devenu poisseux, presque résineux, et ne se prêtait plus à l'action du chlore.

J'ai fait aussi un essai généralement infructueux sur l'éther adipique. L'acide adipique ne diffère de l'acide chlorosuccique que par une molécule d'oxygène:

Acide adipique.............. $C^6 H^5 O^4$;
Acide chlorosuccique........ $C^6 H^2 Cl^3 O^3$.

D'un autre côté, l'acide succiniqne et l'acide adipique sont le résultat de l'action oxydante de l'acide nitrique sur certaines matières grasses. J'ai donc pensé qu'il pourrait bien y avoir quelque relation intime entre deux acides qui se forment dans le même milieu, pour ainsi dire, et sous les mêmes influences, et que cette relation pourrait être saisie, en suivant la même marche que j'ai suivie pour en découvrir une très-curieuse entre les acides carbonique et succinique. Voilà donc pourquoi je me suis appliqué à chlorurer l'éther adipique, qui, du reste, s'est comporté précisément comme l'éther aconitique.

A cette occasion j'ai été étonné de la grande facilité avec laquelle j'ai pu préparer, contre mon attente, une quantité assez forte d'acide adipique; voici le procédé dont je me suis servi : J'ai fait bouillir dans une spacieuse cornue, jointe à un récipient, du suif ordinaire avec de l'acide nitrique du commerce, que j'ai renouvelé de temps en temps, après avoir fait agir plusieurs fois de suite la portion distillée; j'ai continué ainsi, jusqu'à disparition complète de la matière grasse et apparition de cristaux dans le résidu refroidi. A ce moment, j'ai concentré au bain-marie le liquide qui s'est pris en masse cristalline par le refroidissement. Cette masse a été jetée sur un entonnoir, lavée d'abord à l'acide nitrique concentré, et puis à l'acide nitrique étendu, enfin à l'eau froide; la matière ainsi lavée a été dissoute plusieurs fois successivement dans l'eau bouillante, où elle a cristallisé par une légère évaporation et par le refroidissement : les eaux mères concentrées ont donné de nouvelles cristallisations dont l'aspect était identique avec les premières ; en un mot, ce n'est que dans les dernières cristallisations que j'ai pu remarquer quelque différence. Les produits des cristallisations successives qui me semblaient identiques, et qui constituaient presque les $\frac{4}{5}$ de la masse totale, ont été examinés séparément avant d'être mêlés. Je leur ai trouvé l'aspect de masses hémisphériques radiées, fusibles à +130 degrés, se concrétant par le refroidissement en aiguilles, distillant sans s'altérer, et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Enfin, les différentes

principaux faits consignés dans cette seconde partie, et tâchons d'en tirer quelques conclusions.

---

analyses que j'en ai faites se sont très-bien accordées entre elles, et leur moyenne a présenté les rapports suivants :

Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.
48,64	7,06	44,30

Cette composition et les caractères ci-dessus énoncés sont les mêmes que ceux de l'acide adipique découvert par M. Laurent.

J'ai obtenu l'éther adipique au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique; sa densité, déterminée à +20°,5, est = 1,001; il entre en ébullition à +230 degrés en s'altérant; il a l'aspect d'une matière huileuse un peu ambrée, ayant une odeur très-prononcée de pomme reinette et une saveur amère et caustique à la fois; il est décomposé par les alcalis avec dégagement d'alcool; il est attaqué très-facilement par le chlore, avec dégagement d'acide chlorhydrique; mais, sous l'influence prolongée de cette action, il ne tarde pas à s'épaissir et à acquérir la consistance de la térébenthine.

Voici son analyse :

0gr,568 d'éther adipique ont donné 1,235 d'acide carbonique et 0,464 d'eau; ce qui fait :

Carbone.....	59,29	C^{10}......	750,0	59,42	$C^{10}H^{9}O^{4}$. Éther adipique.
Hydrogène...	9,06	H^{9}.......	112,5	8,91	
Oxygène.....	31,65	O^{4}.	400,0	31,67	
	100,00		1262,5	100,0	

Le but que je me suis proposé, en commençant ce travail, a été de déterminer si l'éther perchloré (Regnault) était un corps comparable à l'éther sulfurique, et si les éthers composés chlorés renfermaient de l'éther perchloré.

Dans la première partie de ce Mémoire, je crois avoir démontré qu'il paraît très-probable que la constitution moléculaire de l'éther perchloré n'est plus la même que celle de l'éther sulfurique d'où il dérive.

Un coup d'œil jeté sur les résultats consignés dans la seconde partie suffit, je pense, pour faire croire que les éthers composés chlorés ne renferment point d'éther perchloré, C^4Cl^3O, Cl^2.

En effet, il n'y a pas un seul des éthers chlorés que j'ai examinés, qui, sous l'influence ou de l'alcool, ou des alcalis, ne se dédouble en produisant deux acides, dont un représenté par l'acide de l'éther, et l'autre par la base enrichie d'oxygène et appauvrie de chlore. Or, si cette base était l'éther perchloré normal, on ne conçoit pas pourquoi elle serait si réfractaire aux agents, à l'état isolé, et si docile à l'état de combinaison.

Maintenant, à la vue du tableau précédent, pourra-t-on douter du lien de famille qui réunit tous les éthers perchlorés? je ne le pense pas; car tous ces corps, soumis aux mêmes actions, donnent toujours des résultats d'une ressemblance incontestable.

Effectivement, l'alcool et les alcalis donnent, pour tous, de l'acide chloracétique, ou bien de l'acide formique qui, dans ce cas, peut être considéré comme un produit de la décomposition de l'acide chloracétique.

Par l'ammoniaque, tous les éthers perchlorés s'amidisent, tantôt purement et simplement, tantôt avec production d'un ou de plusieurs corps complémentaires. Enfin, par l'action de la chaleur, un produit constant (l'aldéhyde chloré) vient déceler l'origine commune de tous ces corps.

A la vue de ce même tableau, on ne pourra pas douter

non plus que les éthers composés, en changeant leur hydrogène pour du chlore, conservent leur type. Sans doute, leur stabilité doit être considérablement modifiée, mais leurs principales propriétés chimiques n'en sont pas altérées.

En effet, si l'on soustrait aux éthers composés normaux autant d'hydrogène que certains agents soustrayent de chlore aux éthers chlorés, et si l'on remplace l'hydrogène enlevé par de l'oxygène, on aura un résultat analogue à celui que l'expérience donne dans des circonstances semblables pour les éthers chlorés, c'est-à-dire dans un cas de l'acide acétique et dans l'autre cas de l'acide chloracétique, plus des acides différents, suivant la nature des éthers composés sur lesquels on aurait opéré.

On sait que les éthers composés ont été considérés pendant longtemps, et ils le sont encore par la plus grande partie des chimistes, comme étant des corps binaires comparables aux sels; mais, d'un autre côté, il y a aussi des chimistes qui considèrent les éthers composés comme étant des molécules douées d'une individualité propre, sans prédisposition dualistique, et comparables, en un mot, aux amides.

A laquelle de ces deux manières de voir les expériences faites sur les éthers chlorés viennent-elles prêter leur appui?

Si l'on se bornait à prendre en considération la manière d'agir de l'alcool et des alcalis, il serait assez difficile de prononcer; car si la construction moléculaire, qui fait d'un éther composé un véritable sel, trouve dans ces deux actions une preuve affirmative, la construction moléculaire, qui fait d'un éther composé un amide, n'y trouve point une preuve infirmative.

Mais quant à la manière d'agir de l'ammoniaque et de la chaleur, il me semble que la balance penche évidemment d'un côté.

D'abord ne nous arrêtons pas à cette particularité, que tous les éthers perchlorés s'amidisent, tandis que tous les éthers composés correspondants ne s'amidisent pas. On conçoit qu'une molécule qui renferme du chlore en place d'hydrogène ne présente plus la même stabilité qu'auparavant. Mais c'est dans la nature même de cette amidisation que je crois reconnaître l'indice de l'absence de toute prédisposition binaire dans les éthers perchlorés, et par contre dans les éthers composés normaux.

Examinons l'amidisation de ces éthers chlorés qui peuvent être considérés, à cause de la monobasicité de leurs acides, comme étant doués d'une constitution plus simple que celle des éthers à acides polybasiques.

Supposons à l'éther perchloracétique une construction binaire :

$$\overline{\text{ECl A}} = \begin{cases} \text{Acide} \ldots\ldots \ldots\ldots & C^4Cl^3O^3, \\ \text{Base} \ldots\ldots \ldots\ldots & C^4Cl^5O. \end{cases}$$

On conçoit que l'ammoniaque puisse produire du chloracétamide et de l'eau en agissant sur la molécule acide; mais il faudra dans le même temps voir cette eau concourir, avec une nouvelle molécule d'ammoniaque, à la déchloruration partielle de la base, laquelle se transformerait ainsi, de son côté, en chloracétamide.

On aurait donc pour l'acide :

$$\underset{\text{Acide.}}{C^4Cl^3O^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az} = \underset{\text{Chloracétamide.}}{C^4Cl^3O^2H^2Az} + \underset{\text{Eau.}}{HO}.$$

On aurait pour la base :

$$\underset{\text{Base.}}{C^4Cl^5O} + \left\{ \begin{matrix} \overset{\text{Eau.}}{HO} \\ \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az} \end{matrix} \right\} = \underset{\text{Chloracétamide.}}{C^4Cl^3O^2H^2Az} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl}.$$

Cette théorie peut être soutenue; appliquons-la donc à l'amidisation de l'éther chloroformique de M. Cloez :

$$\overline{\text{ECl F}} = \begin{cases} \text{Acide} \ldots\ldots \ldots\ldots & C^2ClO^3, \\ \text{Base} \ldots\ldots \ldots\ldots & C^4Cl^5O. \end{cases}$$

Admettons que l'ammoniaque, en agissant sur l'acide, produise un amide et de l'eau : il faudra ensuite faire agir sur la base, avec cette eau, non pas de l'ammoniaque, comme dans le cas précédent, mais bien l'amide naguère formé. Il en résultera : 1° un échange tel qu'une molécule de chlore de la base ira prendre la place de l'amidogène, et celui-ci prendra la place du chlore; 2° par cet échange l'amide de tout à l'heure sera devenu phosgène, et la base sera devenue chloracétamide.

On aura donc pour l'acide :

$$\underset{\text{Base.}}{C^2ClO^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az} = \underset{\text{Amide inconnu.}}{C^2ClO^2AzH^2} + \underset{\text{Eau.}}{HO}.$$

On aura pour la base :

$$\underset{\text{Base.}}{C^4Cl^5O} + \left\{\begin{matrix} \overset{\text{Eau.}}{OH} \\ \underset{\text{Amide inconnu.}}{C^2ClO^2AzH^3} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \text{Acide chlorhydrique.....} & Cl\ H, \\ \text{Phosgène...............} & C^2Cl^2O^2, \\ \text{Chloracétamide.........} & C^4Cl^3O^2H^2Az. \end{array}\right.$$

On voit déjà que cette théorie est, à beaucoup près, moins simple que la précédente, car il faut supposer la formation momentanée d'un amide et sa décomposition immédiate.

Si maintenant nous oublions pour un instant l'amidisation réelle de l'éther chlorocarbonique, et que nous nous demandions comment cette amidisation doit théoriquement s'effectuer, nous dirons, par suite de ce que nous avons vu précédemment, qu'il doit se former du carbamide et du chloracétamide. Soit, en effet,

$$\overline{EClC} = \left\{\begin{array}{ll} \text{Acide...............} & C\ O^2, \\ \text{Base...............} & C^4Cl^5O. \end{array}\right.$$

On aura pour l'acide :

$$\underset{\text{Acide.}}{CO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az} = \underset{\text{Carbamide.}}{COH^2Az} + \underset{\text{Eau.}}{HO};$$

on aura pour la base :

$$\underset{\text{Base.}}{C^4Cl^5O} + \left\{\begin{matrix} \overset{\text{Eau.}}{HO} \\ \underset{\text{Ammoniaque.}}{H^3Az} \end{matrix}\right\} = \underset{\text{Chloracétamide.}}{C^4Cl^3O^2, H^2Az} + \underset{\text{Acide chlorhydr}}{2HCl},$$

Mais il n'en est rien dans le fait, et l'éther chlorocarbonique s'amidise sans formation ni de carbamide ni de chloracétamide.

On dira : Avec le chlorocarbétamide, il se forme un acide qui est encore inconnu. Ignorant la composition de cet acide, on ignore absolument la marche de l'amidisation de l'éther, et, par conséquent, elle échappe à toute discussion.

Mais l'amidisation de l'éther chlorosuccinique autorise-t-elle à admettre une construction binaire dans l'éther chlorocarbonique? Et cependant, ici tout est connu, tout peut être mis en équation.

Sans doute que le chlorocarbéthamide doit être un amide complexe; peut-être est-il le résultat de la combinaison de plusieurs amides; quoi qu'il en soit, je ne vois pas comment sa formation peut se concilier avec la construction binaire de l'éther chlorocarbonique.

Et nous n'arriverons pas à une conclusion différente en examinant ce qui se passe dans l'amidisation de l'éther chloroxalique.

Ici on trouve un amide (chloroxéthamide), qui, d'après la comparaison de sa formule avec celle de l'éther chloroxalique même, doit, en se formant, donner naissance à de l'eau, et mettre en liberté la base (C^4Cl^5O). Or, s'il arrivait, dans ce cas, ce que nous avons supposé arriver pour l'éther chloracétique, il est évident qu'il devrait se former, en outre, du chloracétamide, par la raison que

$$\underset{\text{Base.}}{C^4Cl^5O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\overset{\text{Eau}}{\left\{\begin{matrix} H\,O \\ H^3\,Az \end{matrix}\right\}}} = \underset{\text{Chloracétamide.}}{C^4Cl^3O^2H^2Az} + \underset{\text{Acide chlorhydr.}}{2\,H\,Cl},$$

On a vu qu'il se forme bien un deuxième amide, mais qui n'est certainement pas du chloracétamide; au surplus, la théorie ne prévoit pas la formation d'un acide dont l'existence pourtant me paraît avoir été mise hors de doute.

Ainsi, l'amidisation de l'éther chloroxalique ne s'ac-

corde pas non plus avec la prétendue construction binaire de cet éther.

En somme, il me semble que pour ce qui concerne l'action de l'ammoniaque, si l'on peut admettre une construction binaire dans l'éther chloracétique, et même, quoique moins facilement, dans l'éther chloroformique, on ne peut pas s'étayer de cette même action, pour admettre une construction analogue dans les autres éthers.

Si tous les éthers chlorés, soumis à l'action décomposante de la chaleur, avaient donné, non-seulement de l'aldéhyde chloré, mais aussi du sesquichlorure de carbone, on aurait pu admettre, dans ces corps, la présence de la base C^4Cl^5O, et voir en cela un indice de l'antagonisme de leur constitution binaire. Il est vrai que cette base ne serait pas du chlorure de chloroxéthose (C^4Cl^3O, Cl^2), mais elle en contiendrait les éléments, et tous les chimistes savent qu'il y a bon nombre d'exemples qui prouvent que des corps de constitution différente peuvent donner, par l'action décomposante de la chaleur, des produits identiques.

Mais, l'éther chlorocarbonique excepté, aucun autre éther ne donne, par la chaleur, la moindre trace de sesquichlorure de carbone. L'éther chlorosuccinique donne, il est vrai, du sesquichlorure de carbone, mais cela tient à la tendance qu'a cet éther à se dédoubler en éther chlorocarbonique et en chlorosuccide.

Ainsi, pour l'éther chlorocarbonique décomposé par la chaleur, on a :

$$\overline{\text{ECIC}} = \left\{ \begin{array}{lll} \text{Acide}\ldots & C & O^2 \\ \text{Base}\ldots\ldots & C^4 & Cl^5\,O \end{array} \right\} + \text{chaleur} = \left\{ \begin{array}{lll} \text{Acide carbonique.} & C & O^2, \\ \text{Aldéhyde chloré..} & C^2Cl^2 & O, \\ \text{Sesquich. de carb.} & C^2Cl^3. & \end{array} \right.$$

Chacune des deux molécules constituant l'éther chlorocarbonique s'élimine dans l'indépendance et pour son propre compte. Or, il n'en est plus de même pour les autres éthers ; dans ce cas, il faut supposer un échange entre les éléments des deux molécules antagonistes : la base donnerait du chlore

à l'acide, et l'acide donnerait de l'oxygène à la base; et, dès lors, on ne verrait plus cette indépendance, cette non-solidarité qui s'accorde si bien avec la théorie du dualisme.

En résumé, l'ensemble de ces expériences me paraît rendre probable :

1°. Que l'éther perchloré de M. Regnault n'a plus la même constitution moléculaire que l'éther sulfurique;

2°. Que les éthers chlorés ne renferment point d'éther perchloré, tel qu'on le connaît à l'état libre;

3°. Que les éthers chlorés ont la même constitution que les éthers composés normaux d'où ils dérivent;

4°. Que quelle que soit la constitution des éthers composés, elle s'accorde peu avec la doctrine du dualisme.

DES MOUVEMENTS VIBRATOIRES

Que déterminent dans les corps, et essentiellement dans le fer, la transmission des courants électriques et leur action extérieure ;

PAR M. DE LA RIVE.

En 1837, M. Page avait obtenu un son musical en approchant d'une spirale plate, traversée par un courant électrique, l'un des pôles ou les deux pôles d'un fort aimant en fer à cheval. Toutes les fois qu'il établissait ou qu'il interrompait le circuit dans le fil de la spirale, il entendait dans l'aimant un son prolongé (1). En 1838, M. Delezenne réussit à produire également un son, en faisant tourner rapidement l'armure de fer doux devant les pôles de l'aimant en fer à cheval d'une machine de Saxton ; il obtint le même effet en faisant tourner un court barreau aimanté entre les branches d'un fer doux recuit. Dans le premier cas c'était

(1) *Bibl. Univ.*, nouvelle série; t. XI, p. 398.

l'aimant, dans le second c'était le fer doux qui rendait le son (1).

En 1843, occupé à des expériences sur les effets chimiques des courants d'induction, je m'aperçus fréquemment que le morceau de fer doux, placé dans l'intérieur de l'hélice pour accroître l'intensité de ces courants, éprouvait de fortes vibrations par l'effet du passage et de l'interruption alternative, dans le fil de l'hélice, du courant que produisait un fort élément de Grove. Je fis alors quelques essais en plaçant dans la bobine des lames et des tiges de fer doux, ainsi que l'une des branches d'un diapason également de fer doux, fixé verticalement, par sa partie coudée, sur une table d'harmonie. On entendait, outre une série de coups correspondant aux passages et aux interruptions alternatives de ce courant, quelques sons musicaux qui me parurent être semblables à ceux que rendaient ces mêmes morceaux de fer doux quand ils étaient frappés directement.

Je communiquai ces résultats à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 21 mars 1844. Le 15 janvier 1845, je fis part à la même Société, d'expériences desquelles il résultait que le passage d'un courant discontinu à travers un barreau, ou encore mieux, un fil de fer doux tendu sur une table d'harmonie, y détermine des vibrations qui produisent un son musical très-fort. J'ajoutai que ce même effet est produit, mais à un degré beaucoup moindre, par le passage du courant discontinu à travers l'acier et tous les autres métaux. Dès lors j'ai vu dans l'*Institut* du 8 janvier 1845, que M. Marrian, de Birmingham, a réussi également à produire un son très-prononcé dans un barreau de fer doux, placé dans l'intérieur d'une hélice, au moment où il établit, ainsi qu'au moment où il interrompt le circuit voltaïque dans le fil de cette hélice. J'ai appris également que M. Gassiot avait fait,

(1) *Bibl. Univ.*, nouvelle série; t. XVI, p. 406.

en 1844, cette même expérience en grand, avec les puissants appareils qu'il possède, et qu'il avait obtenu des sons d'une intensité remarquable. M. Beatson, dans le numéro d'avril de l'*Electrical Magazine*, dit avoir observé ce genre de phénomènes depuis deux ans environ, et n'avoir eu connaissance des résultats analogues obtenus par M. Marrian, que par la *Litterary Gazette* de novembre. M. Beatson ajoute qu'il a récemment obtenu un mouvement vibratoire en faisant passer le courant à travers un fil de fer, ainsi qu'à travers des fils d'autres métaux; mais, dans ce dernier cas, l'effet était beaucoup moins prononcé. Ces faits sont tout à fait semblables à ceux que j'avais communiqués à la Société de Physique et d'Histoire naturelle, le 15 janvier de cette année. C'est ce qui fait qu'aussitôt que j'en ai eu connaissance, j'ai transmis à M. Arago, pour être communiqué à l'Académie des Sciences, un extrait de mon travail; cet extrait a été inséré dans le *Compte rendu des séances de l'Académie* du 28 avril 1845. Du reste j'ai reproduit, dans le présent numéro des *Archives*, l'article de l'*Institut* relatif à l'expérience de M. Marrian, ainsi que la traduction de la Notice de M. Beatson, qui a paru dans l'*Electrical Magazine*.

Je passe maintenant à mes propres expériences, que je vais exposer avec quelques détails.

PREMIÈRE PARTIE.

Étude générale des vibrations produites par l'action extérieure des courants sur le fer.

Les appareils dont je me suis servi pour rendre le courant discontinu sont de différents genres. Je les nommerai *rhéotomes*, pour me servir d'une expression déjà employée par M. Wheatstone, dans son Mémoire sur *plusieurs instruments pour déterminer les constantes d'une batterie voltaïque*. (*Archives de l'Électricité*, tome IV, page 102.)

L'un est une simple roue dentée, qu'on fait tourner plus ou moins vite autour d'un axe qui passe par son centre, et dont les dents frappent successivement une lame métallique élastique; chaque fois que cette lame et la dent de la roue sont en contact, le circuit est établi; chaque fois que ce contact n'existe plus, le circuit est interrompu. Un compteur adapté à l'appareil indique la vitesse de la rotation imprimée à la roue et, par conséquent, le nombre de fois que, dans une seconde, le courant a été établi et interrompu. Un autre appareil, assez semblable à celui que je viens de décrire, n'en diffère qu'en ce que le contact entre les dents de la roue et la lame élastique est plus prolongé, et qu'en ce qu'il peut donner aux courants discontinus une direction alternativement contraire. De tous les rhéotomes celui qui, dans ce genre d'expériences, m'a paru préférable, c'est un appareil dans lequel le circuit est fermé au moyen de deux aiguilles de laiton, communiquant métalliquement ensemble par un axe commun, sur lequel elles sont implantées par leur centre et auquel un mouvement d'horlogerie imprime un mouvement de rotation; ces deux aiguilles, dans leur mouvement rotatoire, plongent chacune dans une capsule pleine de mercure, et en sortent alternativement avec une vitesse telle qu'elles ferment et ouvrent le circuit environ trente fois dans une seconde. Enfin j'ai fait aussi quelquefois usage du courant d'induction comme de courant discontinu, soit de celui qui a lieu dans le fil enroulé parallèlement autour d'une bobine avec le fil qui transmet le courant inducteur, soit de celui qui a lieu dans ce dernier fil même. Le mouvement de va et vient, qui est produit par l'aimantation et par la désaimantation alternatives d'un barreau de fer doux, placé dans l'intérieur d'une hélice dont le fil est traversé par un courant électrique, m'a aussi procuré le moyen d'établir et de rompre alternativement le contact entre deux conducteurs de platine, faisant partie du circuit que je veux alternativement ouvrir et fermer. Il

faut, pour faire marcher cet appareil, un petit couple voltaïque indépendant de ceux qui composent la pile dont le courant doit parcourir le circuit soumis à l'expérience; ce petit couple est destiné à produire le mouvement de va et vient, et à rendre ainsi discontinu le courant de la pile (1). Les rhéotomes étaient toujours placés, ainsi que l'appareil voltaïque dont ils devaient rendre le courant discontinu, dans une salle différente de celle où les corps devaient être mis en vibration; il y avait même, entre ces deux salles, une troisième salle traversée par les conducteurs de cuivre, destinés à transmettre le courant. Ces précautions étaient prises pour empêcher que le bruit du rhéotome ne vînt troubler l'observateur dans la perception des sons provenant des mouvements vibratoires dus à l'action du courant électrique.

J'ai d'abord étudié d'une manière générale les mouvements vibratoires qui déterminent les courants discontinus dans les corps placés dans l'intérieur de l'hélice dont ils parcourent le fil. Des hélices de différents diamètres, des morceaux de fer doux de différentes formes et de différentes dimensions, ont été soumis à l'expérience; enfin de la limaille de fer même a été placée dans l'intérieur de l'hélice.

Quelles que soient la forme et la grandeur des morceaux de fer doux, on distingue toujours deux sons : l'un est une suite de coups ou plutôt de chocs plus ou moins secs, assez analogues, dans quelques cas, au bruit que fait la pluie en tombant sur un toit de métal; ces coups correspondent exactement aux alternatives de passage et d'interruption

(1) La plupart de ces appareils ont été construits par M. Bonijol, avec les soins intelligents que cet artiste distingué apporte à la construction de tous les instruments qui sortent de ses mains. M. Bonijol m'a été aussi d'un grand secours dans la série d'expériences que j'ai été appelé à faire, et dont je vais rendre compte; indépendamment des services qu'il m'a rendus par son exactitude dans les observations, il m'a plus d'une fois facilité ma tâche par la manière ingénieuse dont il a su réaliser, par la construction d'un appareil, les expériences que j'avais en vue.

dans le courant; l'autre son est un son musical plus ou moins aigu, qui correspond au son que donnerait la masse de fer par l'effet des vibrations transversales, ou aux harmoniques de ce son.

Les tiges de fer doux sont de beaucoup celles qui donnent les sons les plus intenses dans les mêmes circonstances; si le courant est fort, il n'y a pas une grande différence entre l'intensité du son que rend une tige de fer écroui, et une tige semblable de fer recuit; mais le son est toujours beaucoup plus faible avec une tige d'acier; il est également beaucoup plus aigu et plus *métallique* (1). Une grosse masse de fer cylindrique de 10 centimètres de diamètre, et pesant 10 kilogrammes, placée dans l'intérieur d'une bobine entourée d'un gros fil de cuivre recouvert de soie, et faisant cinq ou six tours autour de la bobine, rendait un son musical très-clair et brillant; c'était le même que celui qu'on lui faisait rendre en la frappant. J'ai obtenu également un son remarquable en plaçant dans l'intérieur de la même bobine un tube de tôle de fer doux, très-mince, d'un diamètre un peu moindre que celui de la bobine, et qui, implanté sur une rondelle de bois, communiquait au moyen de cette rondelle avec une table d'harmonie. On entendait alors plus d'un son; il est probable que l'air était mis en vibration dans l'intérieur du tube. Enfin une tige de fer doux de 3 mètres de longueur et de 1 centimètre de diamètre, implantée par une de ses extrémités dans la table d'harmonie, donnait, outre le son fondamental qui résulte de ses vibrations transversales, d'autres sons également perceptibles et très-bien soutenus.

Dans tous ces cas on a remarqué que le son avait plus d'intensité quand l'hélice agissait sur le milieu de la tige, du tube ou du barreau de fer doux. Il y avait aussi plus d'intensité dans le son, quand l'hélice agissait sur la partie de

(1) Le mot *métallique* me paraît bien exprimer l'idée d'un son plus clair, plus sec, plus brillant, tel que le rend une corde de métal, comparé à celui que rend une corde à boyau.

la tige située à un quart de sa longueur à partir de son extrémité libre.

Les résultats que je viens de décrire diffèrent notablement de ceux qu'a obtenus M. Marrian. Ce physicien a trouvé que le fer doux, l'acier trempé et les aimants produisent les mêmes sons; j'ai trouvé, au contraire, de grandes différences entre les sons produits dans ces différents cas. Il n'a obtenu qu'un seul son tonique; j'en ai obtenu plusieurs. Ces différences tiennent probablement à ce que M. Marrian, dans ses expériences, se bornant à fermer ou à ouvrir le circuit une seule fois, n'avait qu'un son de peu de durée, tandis que, dans les miennes, le circuit étant ouvert et fermé alternativement plusieurs fois de suite, trente fois par exemple dans une seconde, j'obtenais un son soutenu plus convenable pour l'observation.

Voulant me bien rendre compte de la nature de la vibration qu'éprouve le fer doux quand il est successivement aimanté et désaimanté par l'influence d'un courant électrique discontinu, j'ai pris un disque de tôle très-mince, et le tenant par une tige de laiton implantée à son centre, je l'ai introduit dans l'intérieur de l'hélice; j'avais eu soin de lui donner un diamètre un peu moindre, afin que ses bords ne touchassent pas les parois de la bobine autour de laquelle le fil de l'hélice était enroulé. Ce disque a manifesté immédiatement une tendance à se placer de façon que son plan, au lieu d'être perpendiculaire à l'axe de l'hélice, lui fût parallèle; il se plaçait en effet ainsi, dès qu'il n'était plus retenu par la tige; mais la résistance de la tige s'opposant à ce qu'il prît cette position, il s'est mis à vibrer avec une grande force, à cause des changements de forme que la tendance que lui imprimait le courant, jointe à sa minceur et à son élasticité, déterminait chez lui. Ce genre d'effet tout mécanique, et qui s'exerce sur l'ensemble de la masse, doit être distingué avec soin de la vibration moléculaire que détermine l'aimantation. Il en est de même quand on intro-

duit dans l'intérieur de l'hélice une lame mince de fer doux, ou l'une des branches d'un diapason ; l'action mécanique qu'exerce le courant sur la masse tout entière du fer qu'il a aimanté, y détermine des vibrations semblables à celles qu'y déterminerait toute autre action mécanique. Pour se mettre à l'abri de ces vibrations-là, il faut ou fixer assez solidement le morceau de fer soumis à l'expérience, ou le placer dans la position même, qu'abandonné à lui-même il prendrait dans l'intérieur de l'hélice, par l'effet de l'action de l'hélice sur lui. Ainsi, si c'est une tige de fer doux, il faut, ou la fixer solidement par ses deux extrémités, ou qu'elle soit enfoncée de façon que son milieu soit exactement au milieu de l'hélice; car, laissée libre ou flottante sur du mercure dans l'intérieur d'une hélice dont l'axe est horizontal, c'est ainsi que la place l'action d'un courant qui traverse le fil de l'hélice. Il en est de même pour des pièces de fer ayant d'autres formes.

Revenant au disque, j'ai réussi à lui faire produire un petit bruit très-aigu, en l'empêchant d'exécuter ses vibrations d'ensemble, et en le plaçant au milieu de l'hélice perpendiculairement à son axe. Je l'ai mis dans la même position, mais d'une autre manière, c'est en le faisant flotter sur de l'eau dont le niveau correspondait exactement au milieu de l'hélice ; j'avais légèrement graissé sa surface pour qu'il pût être ainsi soutenu horizontalement dans l'eau. On n'entendait plus de son, mais on voyait un léger mouvement ondulatoire dans l'eau autour de sa circonférence ; ce mouvement était beaucoup plus prononcé sur la surface centrale de l'eau, qu'on mettait à découvert en enlevant le centre du disque de manière à en faire un anneau ; on voyait alors sur l'eau une série d'ondulations concentriques dont le centre coïncidait avec celui de l'anneau.

Mais les effets les plus remarquables de mouvement que j'aie obtenus ont été produits en employant de la limaille de fer très-fine, et de fer aussi doux que possible. Je l'ai

placée sur un disque qui était le fond d'une boîte cylindrique de carton, d'un diamètre tel qu'elle entrait exactement dans la grosse bobine de 12 centimètres de diamètre. Le courant d'une forte pile de Grove (5 éléments de 6 pouces de côté) traversait le fil de l'hélice d'une manière discontinue. L'hélice elle-même était placée de façon que son axe fût vertical. Au moment où j'ai approché par en haut le disque sur lequel était la limaille, de l'ouverture de la bobine, cette limaille s'est agitée, puis une partie s'est portée au bord, une autre au centre du disque. J'ai enfoncé le disque, et dès que j'ai eu dépassé le premier fil de l'hélice, la limaille s'est dressée et a formé une multitude de petites pyramides, toutes distinctes les unes des autres, et qui se sont mises à tournoyer et à fuir le centre pour se porter vers les bords; la hauteur des pyramides et leur mouvement ont acquis leur maximum quand le disque a été au milieu de l'hélice. En enfonçant davantage, il y a eu une légère diminution, et au fond de l'hélice une partie de la limaille était revenue au centre.

Il faut, pour que cette expérience, qui est remarquable par son élégance, réussisse bien, que la succession des courants discontinus ne soit pas trop rapide, et que le temps pendant lequel chaque courant passe soit plus long que celui pendant lequel il ne passe pas. Ainsi elle réussit mieux avec le rhéotome à mercure qu'avec les autres; avec le rhéotome à roue dentée, l'expérience chemine très-bien s'il n'y a que vingt à quarante interruptions par seconde ; avec quatre-vingts, elle réussit encore, mais moins bien ; à cent soixante, elle ne va plus du tout, il n'y a aucun effet sur la limaille. Ces résultats, différant suivant la vitesse avec laquelle les courants se succèdent, tiennent probablement à ce que le fer, même le plus doux, a encore un peu de force coercitive, et qu'il lui faut un certain temps pour s'aimanter et se désaimanter. J'ai

comparé sous ce rapport les uns aux autres du *fer*, du *nickel* et du *cobalt* préparés par l'hydrogène, et j'ai trouvé que la poudre de nickel manifestait encore des mouvements pour une vitesse de succession des courants à laquelle celle du fer n'en manifestait plus, et que la poudre de cobalt, au contraire, cessait d'en manifester avant celle de fer, ce qui est bien d'accord avec ce qu'on sait sur la force coercitive relative de ces trois métaux.

Au lieu de placer la limaille de fer sur un disque de carton, je l'ai placée sur un disque de fer ; elle a bien formé également de petites pyramides dès que le disque a été enfoncé dans l'intérieur de l'hélice, mais ces pyramides n'ont manifesté aucun mouvement. Cela tient probablement à ce que les particules du disque de fer qui servent de base à chacune des pyramides ne peuvent obéir, à cause de la cohésion qui règne entre elles, à cette tendance à s'écarter les unes des autres, et que dès lors les particules de la limaille qui forment la pyramide restent immobiles à cause de la forte attraction qui les lie entre elles et qui lie à leur base celles qui sont en contact avec elle. Il suffit de placer entre la limaille et la surface du disque la feuille de papier la plus mince, pour permettre au mouvement de la limaille de s'effectuer, mais avec quelques différences. En effet, quand dans l'intérieur de la bobine il y a un cylindre de fer doux et que de la limaille de fer est placée sur un disque de papier dont est recouverte la surface supérieure de ce cylindre, on voit, contrairement à ce qui avait lieu lorsqu'il n'y avait point de masse de fer, la limaille se porter vers les bords de la bobine, si la surface sur laquelle elle repose est au niveau de la partie supérieure de l'hélice ; si cette surface est au milieu de l'hélice, on voit la limaille fuir les bords en formant de petites pyramides verticales. Elle est même, dans ce cas, projetée avec une grande force jusqu'à 8 à 10 centimètres de hauteur ; cela a lieu également quand il n'y a

pas de masse de fer doux, s'il y a beaucoup de limaille dans l'intérieur de l'hélice.

Les phénomènes sont les mêmes quand on place la limaille sur un disque de cuivre au lieu de la mettre sur un disque de carton. En employant un disque de fer-blanc, il y a un peu de mouvement dans la limaille, tandis qu'il n'y en a point avec un disque de tôle; si le mouvement est faible, cela tient probablement à l'extrême minceur de la couche d'étain qui sépare le fer du disque de la limaille.

J'ai placé dans l'intérieur de la bobine un tube de fer doux qui y entrait à frottement juste et dont la paroi n'avait que 1 millimètre d'épaisseur; le courant le plus fort, soit continu, soit discontinu, a été sans la moindre action sur la limaille placée intérieurement comme dans les expériences précédentes. Seulement, quand on a approché le disque qui la portait à 1 centimètre de distance de l'extrémité supérieure du tube, elle s'est soulevée en s'agitant et a brusquement passé en entier de l'intérieur à l'extérieur du tube, contre la surface duquel elle est venue se fixer en rayonnant. Un tube de laiton, semblable en tout point à celui de fer, n'a point modifié, comme celui-ci, l'action du courant sur la limaille; il en a été de même d'un tube de tôle de même dimension, qu'on avait obtenu en roulant en cylindre une lame de tôle et en rivant simplement, sans les souder, les deux bords de la lame. Il serait intéressant de savoir si un tube de fer doux fendu dans le sens de sa longueur, mais non de l'une de ses extrémités à l'autre, se conduirait comme le tube tout continu ou comme celui qui est fendu dans toute sa longueur.

Je n'insisterai pas, pour le moment, sur les autres phénomènes que présente l'action de l'hélice sur le fer doux quand le courant qui la traverse est continu; j'y reviendrai dans un Mémoire sur l'aimantation qui doit faire suite à celui-ci. Je me bornerai seulement à remarquer que les ré-

sultats que je viens d'exposer ne sont nullement modifiés quand on place l'hélice dans l'intérieur d'un tube de fer doux où elle entre à frottement juste ; ce tube même n'est point aimanté par l'action du courant.

Je me borne également à signaler, sans m'y arrêter actuellement, un son très-prononcé que fait entendre la bobine quand le fil de cuivre roulé en hélice qui l'entoure est parcouru par un fort courant discontinu.

SECONDE PARTIE.

Étude plus spéciale des mouvements vibratoires dans des fils de fer.

§ I[er]. *Description des appareils.* — Après cet examen général des phénomènes divers de vibration auxquels donne naissance l'action des courants discontinus, je passe à l'étude plus particulière des mouvements vibratoires que déterminent dans des fils de fer l'influence extérieure de ces courants ou leur transmission à travers les fils mêmes.

J'ai fait construire dans ce but un instrument semblable à un monocorde, sur lequel on peut tendre parallèlement l'une à l'autre six cordes de 2 mètres environ de longueur chacune; ces cordes sont fixées par leurs extrémités à des chevilles de laiton qui permettent de les mettre soit séparément, soit simultanément, dans le circuit voltaïque. On peut les tendre plus ou moins au moyen d'une vis dont le pas fait marcher la pièce à laquelle est fixée l'une de leurs extrémités, ou bien encore se servir de poids pour opérer la tension, en faisant passer par-dessus une poulie le fil que l'on veut tendre ou une corde à boyau qui est fixée à son extrémité libre (1).

(1) L'instrument que je viens de décrire a été construit par M. Mussard, artiste distingué de notre ville, qui a fait des recherches fort intéressantes sur les vibrations des cordes d'acier. M. Mussard a bien voulu

Les fils de fer ont tous été mis en vibration, tantôt par l'action du courant discontinu traversant le fil d'une hélice enroulée autour d'une bobine dans l'axe de laquelle passe la corde sans la toucher, tantôt au moyen du courant discontinu traversant le fil de fer même. Je désignerai, pour abréger, ces deux modes par les simples mots *action de l'hélice*, *action du courant transmis*. J'ai employé différentes hélices, les unes d'un diamètre extérieur de 1 centimètre seulement, les autres de 3 à 4 centimètres; le fil de cuivre recouvert de soie dont elles étaient formées était d'un diamètre de 2 millimètres dans les plus petites, et de 3 dans les plus grosses; les tours, serrés hermétiquement les uns contre les autres, formaient cinq à six couches superposées; les hélices étaient de 8 à 10 centimètres de longueur.

§ II. *Action de l'hélice sur les fils.*—En promenant l'hélice au moyen d'un petit support mobile, de manière qu'elle agisse successivement sur différentes parties du fil, on s'aperçoit bien vite que son action est la plus forte quand elle est placée de façon à agir sur les deux portions qui sont les plus voisines du milieu du fil, plutôt que sur le milieu même. Il existe encore d'autres portions du fil sur lesquelles l'action de l'hélice produit un son plus fort que sur les autres; ce sont les plus voisines des nœuds; elles changent aussi de place avec la longueur absolue du fil. Les fils qui vibrent le mieux sont des fils de fer très-doux du diamètre de 4 à 2 millimètres; s'ils sont plus gros, on retombe dans les tiges qui donnent des sons moins pleins, et s'ils sont moins gros, on a des sons plus faibles, ce qui tient surtout à ce que des fils fins prennent un magnétisme très-faible par l'action des hélices.

Le même fil a été mis en vibration par trois hélices pla-

également m'aider dans la détermination exacte des tons que rendaient les cordes que j'ai soumises à l'expérience, et des tensions qu'elles éprouvaient.

cées soit les unes à la suite des autres, soit à des distances plus ou moins grandes; le même courant les traversait successivement. Le son a été beaucoup renforcé, et il l'était également, quelle que fût dans chaque hélice la direction du courant, ce qui prouve que la portion du fil qui est logée dans l'intérieur de l'hélice s'aimante d'une manière indépendante, et que, lors même que le magnétisme momentané qu'on lui imprime est contraire à celui que prend la portion qui précède et qui suit, le mouvement vibratoire qui en résulte n'est point modifié. Il n'en était pas de même quand, au lieu de faire agir sur le fil de fer des hélices successives, je soumettais la même portion à l'action de deux courants discontinus, dirigés en sens contraires, et circulant séparément dans deux fils enroulés ensemble autour de la même bobine, de manière à former deux hélices superposées; alors le mouvement vibratoire était nul, vu que les deux aimantations contraires, imprimées en même temps à la même partie du fil, devaient se neutraliser.

§ III. *Action des courants transmis sur les fils.* — Les sons que détermine la transmission du courant discontinu à travers les fils dépendent essentiellement, quant à leur intensité, de la force du courant et du diamètre des fils. Cinq couples de Grove me donnaient un son très-fort, avec un fil de 2 millimètres de diamètre et de $1^{m},9$ de longueur. Le son est renforcé si l'on raccourcit les fils; il ne faut pas pourtant les raccourcir de façon que le courant les réchauffe jusqu'à commencer à les faire rougir. Il en est de ces effets comme des effets calorifiques du courant; le maximum d'action a lieu quand la résistance du conducteur est égale à celle de la pile. Il faut donc, puisque ce sont des fils métalliques, c'est-à-dire de bons conducteurs que traverse le courant, des piles composées de couples peu nombreux, mais grands en surface; en effet, deux couples de Grove, de 25 centimètres de côté, m'ont constamment donné des effets très-intenses, tan-

dis qu'une pile de vingt petits couples de Daniell, à forte tension, ne m'en a point donné de perceptibles, non plus que le passage de l'électricité provenant d'une forte machine électrique.

§ IV. *Rapports et différences entre les sons produits par l'un des modes et les sons produits par l'autre.* — Quel que soit celui des deux modes qu'on emploie pour produire la vibration, pourvu que le fil soit convenablement tendu et que la succession des courants ne dépasse pas une certaine vitesse, on entend, outre une série de coups correspondants aux interruptions et aux rétablissements alternatifs du circuit, un ensemble de sons dont l'effet est surprenant et ressemble beaucoup à celui que produisent plusieurs cloches d'église vibrant dans le lointain. Le son qu'on entend le mieux, c'est l'octave aiguë du son fondamental, puis sa quinte aiguë; on entend aussi quelquefois sa double et sa triple octave aiguë, la double et la triple octave aiguë de sa quinte, et la double octave aiguë de sa tierce; enfin le son fondamental lui-même se fait entendre plus ou moins bien. On a quelquefois assez de peine à le percevoir au milieu de ce carillon de sons différents; c'est peut-être à cause de sa gravité. Il semblerait même que, parmi les sons produits, il y en a qui ne sont pas des harmoniques; ainsi, par exemple, la quarte se fait entendre dans quelques cas. Il suffit de toucher le fil avec le doigt en un point pour faire disparaître tous ces sons musicaux; ils disparaissent même si l'on touche le fil en un point qui doit être un nœud. Cependant, quand la vibration est très-forte, on conserve encore la quinte en touchant légèrement le fil au tiers de sa longueur, et la double octave aiguë en le touchant au quart. Quand tous les sons harmoniques ne se font plus entendre, on ne perçoit que mieux le bruit ou la série des chocs plus ou moins rapprochés que détermine le passage dans le fil du courant discontinu; leur intensité n'est nullement affectée par les obstacles qui empêchent le fil de vibrer.

Il existe cependant quelques différences entre les sons qui sont dus à l'action de l'hélice et ceux qui proviennent de la transmission directe du courant à travers le fil. Le son fondamental produit par la transmission du courant est généralement un peu plus bas, ce qui est dû au léger réchauffement que produit le courant en traversant le fil, car cette différence n'existe plus si le fil est assez gros pour ne pas se réchauffer, ou si la tension reste la même malgré le réchauffement. Les sons produits par la transmission du courant sont plus facilement étouffés que ceux qui sont dus à l'action de l'hélice; ils se prolongent aussi beaucoup moins longtemps après la cessation de la cause qui leur donne naissance. Par contre, ils semblent être plus nombreux et embrasser une plus grande partie de l'échelle musicale. Ces différences tiennent probablement à la même cause, savoir que le mouvement vibratoire est disséminé dans toute l'étendue du fil, dans le cas de l'action directe du courant transmis, puisque ce courant le traverse d'un bout à l'autre, tandis qu'elle est concentrée sur la partie du fil soumise à l'action de l'hélice, dans le cas où c'est cette action qui produit les vibrations.

En ce qui concerne l'intensité, l'action directe du courant transmis l'emporte sur celle de l'hélice, quand le courant est suffisamment fort pour échauffer légèrement le fil; elle l'emporte donc plus facilement quand le fil est fin : bien entendu qu'il ne s'agit ici que de fils de fer doux très-bien recuits. Il n'en est plus de même si les fils sont écrouis; le son est plus faible quand il provient du courant transmis; on entend surtout beaucoup moins bien les sons harmoniques; le bruit provenant de la succession des coups est souvent seul perçu. La différence est encore plus grande avec des fils d'acier; l'intensité des sons dus à l'action de l'hélice est, dans ce cas, infiniment supérieure à celle des sons qui sont dus au courant transmis, lors même que les fils s'échauffent par le passage du courant. Les trois espèces de fil soumis à l'expérience

avaient le même diamètre, de 2 millimètres, et toujours la longueur de 2 mètres à peu près; ils étaient aussi également tendus. Je ne dois pas négliger de remarquer que, sous l'action même de l'hélice, les fils de fer écrouis et les fils d'acier donnent des sons moins forts que des fils bien recuits; je les suppose tous placés exactement dans des conditions semblables, de même diamètre, de même longueur et également tendus.

Il paraîtrait résulter des expériences que je viens de rappeler que l'action de l'hélice est plus propre que celle du courant transmis directement à surmonter la force coercitive du métal dans la production des mouvements vibratoires, et que c'est à cette cause qu'on doit attribuer que son effet est proportionnellement plus fort sur les fils d'acier et de fer écroui que sur ceux de fer recuit. Il va sans dire que le bruit provenant de la succession des chocs intérieurs des particules éprouve les mêmes variations d'intensité que les sons harmoniques mêmes.

J'ai supposé, dans ce qui précède, que le courant était transmis directement, ou à travers le fil de fer même, ou à travers le fil de l'hélice; car, lorsqu'il traverse successivement les deux fils, de manière que son intensité soit la même dans l'un et dans l'autre, le mouvement vibratoire qu'il produit par l'intermédiaire de l'hélice est, dans tous les cas, beaucoup plus fort que celui qu'il produit par son action immédiate sur le fil de fer.

§ V. *Influence de la tension.* — J'ai déjà dit que, pour avoir des sons intenses, il faut donner au fil une tension *convenable*, c'est-à-dire qu'il y a pour chaque fil une tension qui donne les sons les plus forts.

Un fil de fer recuit, de $1^m,9$ de longueur et de 1 millimètre de diamètre, a donné les sons les plus intenses, quand il a été mis en vibration par l'hélice, sous la tension de 1 kilogramme; l'intensité a diminué rapidement à mesure que

la tension a augmenté graduellement de 1 à 8 kilogrammes; elle a encore diminué sous une tension croissante de 8 à 16 kilogrammes, et elle n'a plus éprouvé de diminution sensible de 16 à 26 kilogrammes, tension sous laquelle le fil s'est rompu. On n'entendait plus de sons harmoniques, mais seulement une suite de chocs singulièrement affaiblis.

Un fil de fer également recuit, de même longueur que le précédent et du diamètre de 2 millimètres, mis également en vibration par l'hélice, a donné des résultats semblables; à partir de la tension de 4 kilogrammes, qui produisait le maximum d'intensité, les sons diminuaient de force à mesure qu'on tendait le fil davantage. Sous une tension de 60 kilogrammes, on n'entendait plus que les chocs; les sons harmoniques avaient disparu. Dans cette expérience, comme dans la précédente, il suffisait de diminuer ou d'augmenter subitement la tension pour produire immédiatement une augmentation ou une diminution correspondante dans l'intensité des sons.

Au lieu de faire varier la tension des fils directement par des poids, j'ai trouvé plus commode et plus exact de la faire varier en tournant plus ou moins la cheville à laquelle est fixé, sur la table d'harmonie, l'ajustage qui porte l'extrémité de chaque fil, dont l'autre extrémité est tenue par une pince solide. Un monocorde, dont la corde était mise à l'unisson avec le fil de fer plus ou moins tendu, permettait dans chaque cas de connaître la tension de ce fil, après l'avoir déterminée directement dans un seul cas.

Dans les expériences qui suivent, j'ai fait agir sur chaque fil une hélice traversée par le courant discontinu.

Les résultats qu'on obtient avec le courant transmis diffèrent très-peu; ils sont seulement moins faciles à apprécier exactement, à cause du réchauffement qu'éprouvent les fils par l'effet du passage du courant électrique.

Fil recuit de 1^{mm},3 de diamètre, et de 1^{m},576 de longueur.

Tension qui donne les sons les plus forts, 10^{k},50 (134 vibrations par seconde).

Tension qui donne les sons les plus faibles, 12^{k},10 (144 vibrations par seconde).

N. B. On entend encore un son harmonique très-aigu à cette dernière tension; elle est la plus forte que puisse supporter le fil sans se rompre.

Fil recuit de 2^{mm},2 de diamètre, et de 1^{m},576 de longueur.

Tension qui donne les sons les plus forts, 36^{k},66 (141 vibrations par seconde).

Tension qui donne les sons les plus faibles, 76 kilogrammes (204 vibrations par seconde).

Fil recuit de 2^{mm},85 de diamètre, et de 1^{m},576 de longueur.

Tension qui donne les sons les plus forts 35^{k},50 (124 vibrations par seconde).

On n'a pu obtenir, avec ce dernier fil, une tension assez forte pour faire disparaître tous les sons harmoniques.

Voici encore une expérience faite sur deux fils exactement semblables, mais l'un *recuit* et l'autre *écroui*, tous les deux de 1^{m},576 de longueur et de 1^{mm},8 de diamètre.

Tensions qui donnent le maximum d'effet:	Recuit...	26 à 53 kilogrammes.
	Écroui...	29 à 57 kilogrammes.

La tension de 26 et celle de 29 kilogrammes correspondent pour chacun des deux fils à 81 vibrations par seconde; celle de 53 et de 57, à 107 vibrations.

Tensions qui donnent les sons harmoniques les plus faibles.	Recuit..	70 kilogr.	122 vibrations par seconde.
	Écroui..	77 kilogr.	

Je dois ajouter que la tension à laquelle les sons harmoniques atteignent leur maximum d'intensité, comme celle à laquelle ils disparaissaient entièrement, ne sont pas pour le même fil parfaitement invariables; elles dépendent, entre certaines limites, surtout la seconde, de l'intensité absolue du courant, et de la tension plus ou moins prolongée à laquelle le fil a été préalablement soumis.

Je crois pouvoir conclure des faits que je viens d'exposer, et que j'ai étudiés avec assez de soin, que l'existence d'une tension qui donne le maximum d'intensité aux sons harmoniques provient de ce qu'il y a, pour un fil donné, une tension qui est celle à laquelle le son qu'il rend, quand il est mis en vibration, est le plus fort. D'un autre côté, les chocs intérieurs des particules les unes contre les autres, qui sont ici la cause du mouvement vibratoire, sont d'autant plus forts que les particules sont plus rapprochées, et, par conséquent, que la tension est moindre. C'est ce dont on s'assure en étouffant les sons harmoniques, afin de n'entendre que la série des chocs; ceux-ci ont leur maximum d'intensité quand le fil n'est point tendu, et qu'il est simplement soumis à l'action de sa rigidité propre. Mais dans cet état de tension nulle, le fil, lors même que les chocs intérieurs sont très-forts, ne peut rendre que des sons harmoniques très-faibles; il faut donc le tendre de façon à augmenter la force de ces sons, sans trop diminuer l'intensité des chocs; on parvient ainsi à la tension qui donne le maximum d'effet. Si on le dépasse, les chocs diminuent d'intensité, et l'on finit par arriver à une tension telle, qu'ils n'ont plus la force nécessaire pour mettre le fil en vibration.

Il serait intéressant de rechercher, en employant différents modes de faire vibrer une corde, quelle est la tension qui, pour chacun, donne le maximum d'effet. Au point de vue pratique, il ne serait pas non plus sans utilité de savoir quelle est la tension qu'il faut donner à une corde pour qu'elle rende le son le plus plein, et, par conséquent, quel est le son tonique qu'elle est le plus propre à rendre.

Mais il se passe ici un phénomène qui complique beaucoup l'étude de la question, c'est la production simultanée de plusieurs sons harmoniques. Ces sons, quand on augmente la tension au delà de celle qui donne le maximum

d'intensité, ne diminuent pas tous dans la même proportion, et ne disparaissent pas tous également. Il n'est pas toujours très-facile de distinguer dans quel ordre ils s'évanouissent; mais quand, après être parvenu à la tension à laquelle ils ont tous disparu, on diminue très-graduellement cette tension, on peut très-bien déterminer dans quel ordre ils reparaissent successivement. Cette détermination n'est pas très-facile; cependant, après l'avoir faite un grand nombre de fois, je suis arrivé à des résultats qui me paraissent dignes de confiance.

Voici une expérience que je choisis entre plusieurs. Le fil de fer recuit avait $1^m,576$ de longueur et 2 millimètres de diamètre; il était mis en vibration par l'hélice. On l'a tendu assez fortement pour que les sons harmoniques eussent à peu près totalement disparu. A partir de cette tension, on l'a détendu très-graduellement, et l'on a entendu successivement :

La triple octave aiguë du son fondamental, produite par $\frac{1}{8}$ de la longueur totale du fil;

La double octave aiguë de la quarte, produite par $\frac{1}{6}$;

La double octave aiguë du son fondamental, produite par $\frac{1}{4}$;

L'octave aiguë de la quinte, produite par $\frac{1}{3}$;

L'octave aiguë du son fondamental, produite par $\frac{1}{2}$;

Enfin le son fondamental, produit par 1.

On a aussi entendu quelquefois entre le deuxième et le troisième son, produits par $\frac{1}{6}$ et $\frac{1}{4}$, la double octave aiguë de la tierce, produite par $\frac{1}{5}$ de la longueur totale de la corde.

Quand, en détendant le fil, les sons nouveaux paraissent, les anciens ne disparaissent pas, de sorte que plus il y en a, plus il devient difficile de distinguer ceux qui viennent s'ajouter à ceux qui existent déjà. Celui des sons qu'on a souvent le plus de peine à distinguer, c'est le son fondamental; la manière d'y parvenir le mieux, c'est de faire passer le fil brusquement de la tension qui correspond au

minimum d'intensité des sons harmoniques, à celle qui donne le maximum.

On a encore entendu dans quelques cas, lorsque la tension était très-forte, la quadruple octave aiguë du son fondamental, c'est-à-dire le son donné par $\frac{1}{16}$ de la longueur totale de la corde, de même que le son donné par $\frac{1}{12}$, c'est-à-dire la triple octave aiguë de la quinte, et le son donné par $\frac{1}{10}$, la triple octave de la tierce.

Une chose assez remarquable, c'est que, lorsque le fil est mis en vibration par la transmission directe du courant, ce sont les quintes qu'on entend le plus facilement; ainsi on perçoit d'abord très-bien le son produit par $\frac{1}{12}$ de la longueur du fil, et celui que donne $\frac{1}{6}$; ce n'est qu'après ces sons qu'on entend les octaves. C'est l'inverse quand le fil est mis en vibration par l'hélice; dans ce cas, la série des octaves domine. Il ne serait pas impossible que ce dernier fait provînt de ce que, par une circonstance tout à fait accidentelle, la longueur de l'hélice dont je faisais usage était de 10 centimètres, et celle du fil de $1^{m},576$; il en résultait que la partie du fil mise en vibration dans l'intérieur de l'hélice était $\frac{1}{16}$ de sa longueur totale. Toutefois, comme dans ce cas on entendait, outre les octaves, les autres sons harmoniques, je ne dois pas attacher à cette circonstance plus d'importance qu'elle n'en mérite; il m'a paru cependant convenable d'en faire mention.

Quoi qu'il en soit, il me paraît résulter évidemment des recherches que je viens d'exposer que, lorsqu'un fil de métal est mis en vibration par le mouvement vibratoire que détermine soit la transmission même d'un courant électrique, soit son action extérieure, ce mouvement vibratoire est d'autant plus faible que les particules sont plus distantes; que de plus la subdivision qu'affecte le fil dans les vibrations comprend des parties d'autant plus petites, que le mouvement vibratoire est plus faible. C'est pourquoi ce

n'est d'abord que $\frac{1}{16}$ de la longueur du fil, puis $\frac{1}{12}$, puis $\frac{1}{8}$, puis $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, qui sont mis en vibration; et ce n'est que lorsque le mouvement vibratoire a atteint son maximum d'intensité, que le fil vibre dans toute sa longueur.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ce sujet, quoique je sois convaincu qu'il est susceptible d'applications intéressantes à des questions de physique moléculaire. Cette manière de mettre les corps en vibration, par des oscillations imprimées aux particules, non pas seulement à celles de la surface, mais à celles de toute la masse, au moyen d'une action s'exerçant sur chacune d'elles directement, et non par une action mécanique extérieure, me paraît propre à jeter de la lumière sur la constitution moléculaire des corps, si l'on se sert dans ce but des lois de l'acoustique, comme l'a déjà fait Savart, et comme vient encore récemment de le faire avec un grand succès M. Wertheim. Une chose digne de remarque, c'est que, lorsqu'on fait osciller les particules par le courant électrique transmis, ou par l'influence d'un courant extérieur, circulant le long du fil d'une hélice, ce n'est jamais le son fondamental, c'est-à-dire celui que rendrait le fil naturellement par l'effet d'une action mécanique extérieure, qu'on entend le mieux ou qu'on entend seul. Ce fait serait-il dû à ce que la cause qui met les particules en vibration agit ici, surtout quand cette cause est le courant transmis, sur chacune d'elles individuellement, au lieu d'agir sur l'ensemble de la masse, par une action exercée seulement sur une portion?

§ VI. *Effet comparatif de différents rhéotomes employés pour rendre le courant discontinu.* — Le rhéotome dont j'ai fait le plus fréquemment usage, c'est celui à mercure; il a l'avantage de produire les sons musicaux les plus soutenus et les chocs les moins secs. La roue dentée produit un effet précisément contraire. Je crois pouvoir attribuer cette différence à ce que, dans le rhéotome à mercure, l'inter-

ruption du courant est plus graduelle et non soudaine comme dans celui à roue dentée, à cause d'un peu de mercure qu'entraînent toujours avec elles les aiguilles quand elles en sortent. La différence est plus sensible quand c'est le courant transmis que lorsque c'est l'hélice qui met le fil en vibration. Avec le rhéotome dans lequel le courant est interrompu par le mouvement imprimé à une portion de conducteur qui fait partie du circuit, au moyen de l'aimantation et de la désaimantation alternatives d'un morceau de fer placé dans l'intérieur d'une bobine, les sons sont plus doux qu'avec la roue, moins qu'avec le mercure. Je me suis également servi, pour produire les vibrations, d'un fort courant d'induction, soit de celui qui a lieu dans le fil induit, soit de celui qui a lieu dans le fil inducteur même. Le second donnait un son plus fort, ce qui est naturel, vu que, en employant le courant induit dans le fil inducteur, on fait usage également du courant inducteur même. Dans l'un et l'autre cas, les courants discontinus étaient alternativement dirigés en sens contraire; cela ne change rien aux résultats, ce dont je me suis d'ailleurs assuré directement, en employant un rhéotome qui transmettait le courant même de la pile voltaïque, alternativement dirigé en sens contraire.

Je reviens à la roue dentée. J'ai fait successivement passer à travers le fil même et à travers l'hélice qui l'entourait, le courant rendu discontinu par la roue dentée. Avec quatre-vingts interruptions par seconde, on entend très-bien la quinte aiguë; à cent soixante, on entend mieux l'octave; à trois cent vingt, les sons diminuent notablement d'intensité; à six cent quarante, on n'entend plus les sons harmoniques, mais seulement un grognement qui est dû à la succession rapide des chocs des particules, provoqués par les passages et les interruptions alternatives du courant. Quand, après avoir fait marcher la roue dentée

avec une grande vitesse, on ralentit le mouvement, c'est l'octave aiguë qu'on commence par percevoir la première, puis la quinte. L'ordre dans lequel les sons reparaissent successivement est, en général, le même que celui qu'on obtient lorsqu'on détend graduellement le fil, après l'avoir tendu jusqu'au point où l'on n'entend plus aucun son harmonique.

Ce qui caractérise souvent l'emploi de la roue dentée comme rhéotome, c'est la prédominance du son que produisent les chocs successifs sur les sons harmoniques qui proviennent des vibrations imprimées au fil par ces chocs. Ce son est, pour une vitesse moindre de 32 par seconde, une série de coups aigus et métalliques, tellement semblables à ceux qui résultent dans le rhéotome même des chocs de la lame métallique contre les dents de la roue, que toute personne qui les entend pour la première fois croit que ce sont ceux-ci qui sont transmis à travers les conducteurs; mais il est facile de s'assurer qu'il n'en est rien, par plus d'un moyen, et, en particulier, en amortissant les derniers, ce qui n'empêche pas d'entendre aussi bien les premiers. Quand la vitesse devient plus grande, le son qui provient de la succession des chocs dans le fil devient continu, et forme comme un grognement fort plus ou moins aigu, suivant la vitesse de la roue dentée, mais toujours parfaitement identique à celui que fait entendre cette roue. Avec une très-grande vitesse, les deux sons sont semblables au souffle du vent.

Cette expérience fait voir que les chocs que produisent dans un métal soit la transmission directe du courant, soit l'influence de l'hélice dont le courant traverse le fil, proviennent d'un frottement des particules métalliques les unes contre les autres, parfaitement semblable à celui qui a lieu entre les dents de la roue métallique et la lame métallique élastique contre laquelle elles viennent alternativement éprouver un fort frottement.

Ce bruit est le même, à l'intensité près, dans des fils de longueur et de diamètre différents; de grosses masses de fer de forme quelconque le donnent également. Enfin, ce qu'il y a de curieux, de la limaille de fer très-fine le fait aussi entendre. Pour s'en assurer, on place un peu de limaille dans le fond d'une petite boîte cylindrique, qu'on introduit dans l'intérieur d'une bobine dont l'axe est vertical, en la tenant horizontalement par une tige implantée à son centre. La bobine est entourée du fil de l'hélice qui est traversé par le courant rendu discontinu au moyen de la roue dentée. En enfonçant plus ou moins la limaille de fer dans l'intérieur de l'hélice, on la voit s'agiter tant qu'il n'y a pas plus de quatre-vingts interruptions par seconde, et en même temps on l'entend rendre un son parfaitement semblable, quoique moins intense, à celui que rend la roue dentée. A cent soixante interruptions du courant par seconde, la limaille ne manifeste plus de mouvement, mais elle rend le même son que la roue dentée.

Les poudres fines de fer, de nickel et de cobalt, obtenues par l'action de l'hydrogène sur les oxydes de ces métaux, rendent aussi le même son, celle de cobalt un peu moins bien, celle de nickel un peu mieux que celle de fer.

Il faut, pour que le son rendu par la limaille ou la poudre fine soit bien prononcé, qu'elle forme une couche épaisse de 2 à 3 millimètres sur le disque qui la porte, et qu'elle soit introduite dans une hélice dont le diamètre ne soit pas trop grand (4 à 5 centimètres).

Il résulte de ce qui précède que, pour étudier la série des chocs auxquels donne lieu dans le métal le passage ou l'influence extérieure des courants discontinus, il est préférable de se servir comme rhéotome d'une roue dentée, tandis que, pour obtenir les sons harmoniques qui sont dus au mouvement vibratoire qu'imprime au fil la succession de ces chocs, il vaut mieux faire usage d'un rhéotome à mercure ou de tout autre au moyen duquel l'interruption du circuit est moins brusque.

§ VII. *Modifications apportées aux effets de vibration par une aimantation ou des courants électriques autres que ceux qui produisent le mouvement vibratoire.* — Ayant soumis un fil de fer recuit de 1 à 2 millimètres de diamètre, et de la longueur ordinaire, à l'action de l'hélice, je fis passer le courant qui traversait l'hélice à travers le fil de fer même. Aussitôt on entendit un son nouveau, indépendamment des sons ordinaires que rendait le fil; ce son, beaucoup plus aigu et métallique, était tout à fait analogue à celui qu'aurait rendu une tige d'acier bien trempé qui aurait été frappée extérieurement. Je m'assurai que cet effet ne provenait point d'une diminution d'intensité dans le courant, due à sa transmission à travers le fil de fer; et, dans ce but, je le fis passer à travers un fil semblable, mais non placé dans l'intérieur de l'hélice, tout en continuant à le transmettre en même temps à travers le fil de l'hélice. L'effet fut le même que s'il n'y avait pas eu de fil de fer dans le circuit.

Il me paraît probable que ce nouveau son est dû à ce que, d'une part, le courant transmis directement, et, d'autre part, l'aimantation tendant à donner aux particules une position différente, il y a entre elles un choc d'une nature particulière, dans ce conflit entre les deux forces à l'action desquelles elles sont soumises en même temps.

Pour mieux étudier le phénomène, je fis passer un courant continu à travers le fil de fer sur lequel agissait le courant discontinu qui traversait l'hélice. Aussitôt un son nouveau très-aigu et métallique, comme celui dont je viens de parler, se fit entendre. Il en fut de même quand je fis agir, sur le fil traversé par le courant discontinu, un courant continu transmis à travers le fil de l'hélice. Mais l'effet fut moins prononcé, parce qu'une partie seulement du fil traversé par le courant discontinu était soumise à l'action permanente de l'hélice; tandis que, dans le cas

précédent, toute la partie du fil sur laquelle agissait le courant discontinu de l'hélice était traversée par le courant continu. Le courant continu était moins fort dans les deux cas que le courant discontinu ; il ne produisait sur le fil de fer, quand il le traversait, aucun réchauffement. Un fil de fer qui m'avait déjà beaucoup servi donna tout d'un coup ce même son aigu quand il fut traversé par le courant discontinu, lors même qu'il n'était point soumis à l'action permanente de l'hélice. Je m'aperçus alors qu'il était aimanté; il avait fini par acquérir cette aimantation probablement par l'effet de l'action simultanée de l'hélice et du courant transmis. Ayant pris un autre fil semblable, mais non aimanté, je n'eus plus le son aigu; les sons ordinaires seuls se firent entendre.

La presque identité des sons obtenus dans l'un comme dans l'autre cas pouvait faire soupçonner que le passage du courant et l'aimantation impriment aux particules une nouvelle position permanente qui est la même. Mais alors comment expliquer que l'action simultanée et l'action discontinue du courant transmis et de l'hélice font naître un son qui semble résulter d'une opposition dans la direction que ces deux actions tendent à imprimer aux particules?

Pour savoir à quoi m'en tenir, j'ai fait passer un courant continu à travers un fil de fer recuit qui était traversé par un courant discontinu ; aussitôt ce fil, qui rendait les sons harmoniques, n'a plus rendu aucun son et n'a fait entendre aucun bruit; quand j'ai cessé de transmettre le courant continu sans interrompre le discontinu, les sons et les chocs se sont aussitôt fait entendre de nouveau. J'ai ainsi plusieurs fois de suite mis le fil de fer, traversé constamment par le courant discontinu, dans le circuit d'un courant continu, et je l'en ai alternativement ôté ; on n'entendait plus rien dès qu'il était mis dans le circuit ; les sons reparaissaient dès qu'il en était ôté.

Ainsi le courant continu et l'aimantation permanente n'impriment pas aux particules la même position. En effet, si le courant discontinu n'exerce aucune action sur le fil traversé par le courant continu, c'est qu'il trouve les particules déjà disposées, par l'effet de ce dernier courant, comme il tend à les disposer ; tandis que, s'il fait rendre au contraire un son de plus (le son métallique aigu) au fil soumis à l'aimantation permanente, c'est qu'il tend à imprimer aux particules un arrangement différent de celui qui résulte pour elles de cette aimantation.

Dans l'expérience qui précède, le courant continu et le courant discontinu allaient dans le même sens dans le fil de fer, et ils y circulaient également bien tous les deux, ainsi qu'il était facile de le constater en voyant la quantité de limaille de fer, qu'attirait le fil, être plus considérable quand il était traversé par l'un et par l'autre que lorsqu'il n'était traversé que par l'un des deux, surtout par le discontinu.

Pour que le son soit tout à fait nul, il faut un certain rapport entre la force des deux courants et le diamètre du fil. Si le courant discontinu l'emporte, le son n'est pas tout à fait nul, mais énormément affaibli.

Quand les courants vont en sens contraire, une partie seulement des courants traverse le conducteur, puisque le circuit, par l'effet de l'arrangement des piles, peut s'établir indépendamment de ce conducteur. Le son est alors seulement affaibli.

J'ai fait l'expérience analogue en me servant de l'action extérieure du courant. Dans ce but, au moyen d'une hélice traversée par un courant continu, j'ai aimanté le fil d'une manière permanente ; puis j'ai fait passer un courant discontinu à travers le fil d'une hélice semblable placée à la suite de la première, et agissant sur le fil, non sur la même partie, mais sur une partie très-voisine. Le son n'a pas été nul, mais il a été beaucoup plus faible qu'il n'é-

tait lorsque l'hélice, traversée par le courant discontinu, agissait seule, et surtout il a été très-différent. C'était comme le bruit de la limaille de fer ou du sable glissant sur du carton, ou mieux encore sur du verre.

Pour faire l'expérience plus complète, j'ai fait agir sur le fil une bobine entourée de deux fils semblables, puis j'ai transmis un courant continu à travers l'un des fils, et un discontinu à travers l'autre. Le son est devenu beaucoup plus faible comparativement à ce qu'il était quand le courant discontinu agissait seul; mais la diminution d'intensité était beaucoup plus grande quand les deux courants cheminaient dans le même sens et tendaient, par conséquent, à imprimer la même polarité magnétique à chaque extrémité de la partie du fil de fer soumise à leur action, que lorsqu'ils cheminaient en sens contraire. Dans ce cas, le son était un peu moins affaibli, et l'on entendait un son un peu plus aigu.

On affaiblit et l'on fait même disparaître complétement le son, en réunissant simplement par un conducteur métallique, les deux bouts de celui des fils qui n'est pas traversé par le courant discontinu. Mais cet effet diffère des précédents en ce qu'il tient probablement à ce que le courant d'induction, qui peut alors s'établir dans ce fil, annule l'effet du courant qui traverse l'autre fil. Si, au lieu de transmettre ce courant d'induction à travers un simple conducteur extérieur, on le fait passer à travers le fil d'une seconde hélice placée à côté de la première et agissant sur le même fil, on a un son très-marqué quoique plus faible, que lorsque le courant discontinu agit seul, et qu'il ne s'établit point de courant induit ni dans le second fil de la bobine, ni dans le fil de la seconde hélice.

Le son, quant à sa nature, diffère un peu, suivant que les courants induits vont en même temps dans le même sens, ou dans des sens différents, dans le second fil de la

première bobine, et dans le fil unique de la seconde; ce qui dépend de celles des extrémités de ces deux fils qu'on met en communication deux à deux.

J'ai fait toutes les expériences qui précèdent sur des fils de fer de différents diamètres; elles m'ont toutes donné le même résultat; seulement, quand le diamètre est considérable, il faut, pour annuler le son qui résulte du passage du courant discontinu, faire passer à travers le fil un courant continu plus fort. Ajoutons encore que, puisque le son nouveau qui résulte de l'action du courant discontinu sur un fil de fer doux, soumis à l'action permanente de l'hélice, ou de l'action discontinue de l'hélice sur un fil traversé par un courant permanent, est tout à fait semblable à celui que rendrait un fil d'acier bien trempé, la conséquence semble en être que les actions permanentes dont il s'agit, donnent aux particules un arrangement analogue à celui qu'elles ont dans l'acier, et que la trempe leur imprime.

Les résultats que je viens de décrire, constatent d'une manière positive ce que les précédentes expériences semblaient déjà avoir démontré, c'est que le passage d'un courant électrique, aussi bien que l'aimantation, détermine dans le fer un déplacement et un arrangement nouveau des particules, et de plus que cet arrangement est permanent, et qu'il dure tant que dure le passage du courant ou l'aimantation. Elles constatent, en outre, que l'arrangement des particules que détermine le passage du courant n'est point le même que celui que détermine l'aimantation, puisque l'effet de la même cause, par exemple, du passage du courant discontinu à travers le fil, ou de ce passage à travers le fil de l'hélice, n'est point le même quand l'arrangement permanent des particules du fer est produit par l'une des actions, et quand il est produit par l'autre.

§ VIII. *Influence de la température sur les mouvements*

vibratoires. — Dans le cours de mes expériences, j'avais souvent observé un renflement graduel, produit dans le son pendant les premiers moments que le courant traversait un fil de fer dont j'étudiais les mouvements vibratoires. J'avais également observé que ce renflement n'avait lieu que lorsque le courant électrique transmis était assez puissant pour réchauffer le fil d'une matière notable, sans pourtant le faire rougir. Cette circonstance m'engagea à examiner l'effet d'une forte chaleur appliquée directement aux fils métalliques pendant qu'ils sont soumis, soit à l'action du courant transmis, soit à l'action extérieure de l'hélice.

Dans ce but, je disposai au-dessous du fil une petite caisse de métal, de forme rectangulaire, longue et étroite, remplie d'alcool, auquel je mis le feu, de manière que le fil, en se réchauffant peu à peu, arrivât et se maintînt, pendant cinq à dix minutes, à l'état de complète incandescence. Le fil de 1 millimètre de diamètre était tendu par un poids de 1 à 2 kilogrammes, de manière que, malgré l'allongement qui résultait pour lui de son réchauffement, sa tension pût être constante.

Le son était produit par le courant transmis; on l'entendit augmenter notablement dans les premiers moments de réchauffement; mais, lorsque le fil fut devenu rouge-blanc, il diminua singulièrement. Il ressemblait alors au bruit produit par de la limaille de fer ou par des grains de sable qui glissent sur du verre. Il suffisait d'éloigner momentanément la flamme en soufflant, pour qu'aussitôt le son devînt plus intense. Cette intensité allait en augmentant pendant toute la durée du refroidissement, jusqu'au moment où le fil était redevenu à sa température primitive, celle de la chambre; le son lui-même reprenait alors une intensité moindre que celle avec laquelle il venait de se manifester, mais plus grande que celle qu'il avait eue en commençant. Pendant la durée du refroidissement, il y a des moments

où le son est semblable à celui que rendraient une multitude de petites cloches sonnant ensemble. Il n'est pas nécessaire de chauffer sur toute sa longueur le fil traversé par le courant; les mêmes effets ont lieu, quoique à un degré un peu moindre, si l'on en chauffe seulement une certaine étendue.

Il paraît donc qu'une température élevée diminue dans le fil sa capacité à rendre des sons par l'effet du courant transmis, mais que cette capacité s'accroît au contraire, indépendamment de la température absolue, par l'effet d'un réchauffement ou d'un refroidissement un peu prononcés.

On ne peut attribuer cet effet curieux du mouvement de la chaleur dans un fil, au simple éloignement ou au rapprochement des particules, puisque, lorsque cet éloignement ou ce rapprochement a lieu par l'effet d'une simple cause mécanique, on n'aperçoit point d'augmentation d'intensité résultant de l'accroissement de la tension, du moins point d'aussi sensibles que celles qui résultent de l'élévation de la température.

J'ai chauffé de même un fil mis en vibration par l'action du courant transmis à travers l'hélice. On ne peut pas chauffer la partie du fil qui est dans l'intérieur même de l'hélice, mais seulement les portions qui en ressortent d'un côté comme de l'autre. Le son a diminué d'intensité pendant le réchauffement, il est devenu très-faible quand les parties chauffées du fil sont devenues incandescentes. Il a constamment augmenté d'intensité pendant le refroidissement, jusqu'au moment où la température du fil étant redevenue ce qu'elle était en commençant, il a repris son intensité primitive. Il n'y a pas eu, comme dans le cas précédent, des phases sensibles d'augmentation dans l'intensité du son pendant le réchauffement et le refroidissement.

Cette augmentation dans la facilité que possède le cou-

rant transmis à mettre les particules du fer en vibration, augmentation qui résulte du mouvement de la chaleur dans ce métal, m'a fait présumer que cette même cause pourrait accroître aussi l'intensité des vibrations que j'avais constaté être produites chez d'autres métaux par la transmission du courant discontinu. C'est, en effet, ce qui est arrivé. Un fil de cuivre, un fil d'argentane, un fil de platine de 1 à 2 millimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur, ont produit des sons plus sensibles, et dans lesquels on distinguait très-bien les harmoniques, quand on les a réchauffés et refroidis alternativement pendant qu'ils transmettaient le courant électrique. L'action de la chaleur seule ne détermine aucun son perceptible, ni dans ce cas ni dans les précédents.

Il résulte des recherches contenues dans ce Mémoire :

1°. Que l'action discontinue du courant électrique détermine, dans les corps qu'il traverse, une succession de vibrations dont l'intensité est beaucoup plus prononcée dans les corps magnétiques, et surtout dans les corps tels que le fer doux, succeptibles d'acquérir un magnétisme passager;

2°. Que les corps magnétiques peuvent également être mis en vibration par l'action extérieure d'une hélice, dont le fil est traversé par un courant discontinu;

3°. Que certaines circonstances, telles que la tension plus ou moins forte, les divers moyens employés pour rendre le courant discontinu, l'influence de la chaleur, peuvent rendre plus ou moins intenses les vibrations, et par conséquent les sons qui sont produits par l'un comme par l'autre des deux modes;

4°. Que, suivant le degré de la tension et la vitesse avec laquelle les courants discontinus se succèdent, certains sons se font entendre de préférence à d'autres, et que ceux qui correspondent aux subdivisions les plus nombreuses du fil disparaissent les derniers, à mesure qu'on tend davantage le fil;

5°. Que les sons dont il s'agit proviennent des mouvements oscillatoires des particules et des chocs qui ont lieu entre elles, par l'effet des deux actions déjà signalées, effet qu'on peut vérifier très-bien sur de la limaille fine de fer ;

6°. Que, dans les corps traversés par un courant électrique continu, ou soumis à une aimantation permanente, les particules sont disposées différemment de ce qu'elles le sont quand les corps sont à leur état naturel, et que cet état moléculaire différent est lié avec la plupart des phénomènes que produit la transmission du courant électrique, tels que le développement de la chaleur, l'action chimique, l'induction et les effets physiologiques.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	760,05	+ 7,8		759,90	+ 9,8		758,89	+12,2		758,75	+10,5		+12,4	+ 7,0	Brouillard, couvert..	N. N. O.
2	760,53	+ 6,0		760,25	+10,3		760,04	+10,7		762,06	+ 6,4		+11,1	+ 5,8	Beau................	E. N. E.
3	763,24	+ 4,8		762,28	+ 9,1		762,85	+10,0		764,12	+ 5,8		+10,9	+ 3,0	Beau................	E. N. E.
4	762,63	+ 4,3		761,51	+ 7,6		759,85	+ 9.0		758,27	+ 3,2		+ 9.0	+ 1,3	Beau................	E.
5	756,82	+ 5,7		756,08	+10,8		754,64	+13,6		754,22	+ 7,7		+13,8	+ 0.9	Nuageux.......... ..	S. E.
6	750,77	+ 9,6		748,74	+13,4		746,71	+13,8		745,41	+13,3		+14,3	+ 6,0	Nuageux.............	E. S. E.
7	750,67	+11,2		749,91	+15,4		748,06	+15,8		748.14	+12,1		+16,1	+ 9,0	Nuageux.............	S. S. E. fort.
8	746,68	+11,5		746,28	+16,1		745,61	+15,6		746,24	+11,5		+16,6	+ 9,0	Nuageux et vaporeux.	S. E.
9	746,95	+10,5		746,34	+13,3		746,06	+13,4		746,22	+ 9,8		+14,3	+ 8,8	Nuageux et vaporeux.	S.
10	746,78	+ 8,2		746,20	+10,9		745,08	+10,8		743,51	+ 7,8		+11,8	+ 7,0	Nuageux.............	S.
11	739,86	+10,4		740,68	+12,1		740,82	+12,7		744,10	+10.5		+13,0	+ 6,0	Couvert.............	S. S. O.
12	745,71	+ 8,5		746,29	+11,4		746.08	+11,9		747,08	+ 9,9		+12,3	+ 7,5	Nuageux.............	E. S. E.
13	745,41	+ 9,6		746,72	+ 8,7		749,88	+ 8,7		754,46	+ 7,6		+10,0	+ 9,0	Pluie abondante......	N. O.
14	758,26	+ 5,7		758,16	+ 6,3		757,67	+ 7,4		757,85	+ 7,0		+ 7,9	+ 5,0	Brouillard, couvert..	O.
15	757,44	+ 4,5		757,08	+ 5,3		756,72	+ 5,8		756,52	+ 6,3		+ 6,1	+ 4,0	Brouillard, couvert..	N. O.
16	753,30	+ 6.6		751,87	+ 7,5		749,12	+10,9		744,58	+ 9,1		+10,9	− 5,0	Couvert.............	S. S. E.
17	747,13	+ 7,6		747,97	+ 9,9		748,68	+ 8,6		751,10	+ 6,3		+ 9,9	+ 6,3	Quelques éclaircies...	O. S. O.
18	746,11	+ 7,4		744,75	+ 9,5		744,31	+12,9		748,04	+10,6		+13,0	+ 5,3	Pluie...............	S. S. O.
19	746,11	+11,0		744,19	+13,2		743,02	+13,9		743.02	+12,8		+13,9	+ 8,8	Couvert.............	S. S. O.
20	742,98	+10,5		742,95	+11,7		743,70	+11,8		745,37	+10,5		+13,5	+ 9,0	Nuageux.............	S. S. O.
21	750,36	+ 7,3		749,79	+10,6		747,27	+10,1		744,88	+ 8,1		+10.6	+ 6,8	Nuageux.............	S. S. O.
22	747.87	+ 4,5		748,41	+ 7,9		748,81	+ 6,2		750,34	+ 3,2		+ 8,0	+ 3,0	Très-nuageux	O.
23	752,83	+ 2.3		753.50	+ 4,7		754,80	+ 6,5		758,15	+ 4,0		+ 6,3	+ 2,0	Nuages.	O. N. O.
24	758,05	+ 2,6		757,84	+ 4,6		758,08	+ 5,8		761,87	+ 3,2		+ 5,9	+ 1,8	Quelques éclaircies..	O. N. O.
25	764,13	+ 1.0		763,46	+ 3,6		762,52	+ 3,4		761.52	+ 5,3		+ 6,0	— 0,8	Quelques éclaircies ..	S. O.
26	760,33	+ 7,4		759,56	+ 8,0		759,12	+ 9,0		760,30	+10,3		+10,1	+ 5,2	Pluie...............	S. O.
27	762,76	+ 9,8		762,39	+10,6		761,36	+10,0		758,90	+ 8,6		+10,9	+ 8,2	Couvert.	S. S. O.
28	752,63	+ 5,4		752,30	+ 9,6		752.07	+ 9.7		752,82	+ 7,6		+10,0	+ 5,0	Nuageux.............	S. S. E.
29	755,99	+ 6,1		754,59	+10,2		753,54	+10,9		754,17	+ 7,2		+11,8	+ 4,3	Beau................	S. S. E.
30	756,56	+ 7,8		757,97	+ 8,2		759,46	+ 9,0		761,46	+ 3,0		+ 8,9	+ 2,8	Couvert.............	O.
1	754,49	+ 8,0		753,75	+11,7		752,78	+12,5		752,69	+ 8,8		+13,0	+ 5,8	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	748,23	+ 8,2		748,01	+ 9,6		748,00	+10,5		749.21	+ 9,1		+11,1	+ 6,6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7.525
3	756,15	+ 5,4		755,98	+ 7,8		755,70	+ 8,1		756,44	+ 6,0		+ 8,9	+ 3.8	... Moy. du 21 au 30	Terr. 6,231
	752,96	+ 7,2		752,58	+ 9,7		752,16	+10,3		752.78	+ 8,0		+11,0	+ 5,4	... Moyenne du mois...... + 8°,2	

RECHERCHES

Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers;

PAR M. EBELMEN.

J'ai réuni dans ce Mémoire les résultats de mes expériences sur la composition et les propriétés des diverses combinaisons que l'acide borique et la silice forment avec les corps de la classe des éthers. Je vais exposer ces résultats dans l'ordre où les expériences ont été entreprises.

§ I. — *Combinaisons de l'acide borique avec les éthers.*

On sait qu'une des propriétés caractéristiques de l'acide borique est de colorer en vert la flamme de l'alcool dans lequel on l'a dissous. La quantité d'acide borique qui est entraînée par la vapeur de l'alcool est considérable. M. C.-G. Gmelin a utilisé cette propriété pour déterminer la quantité de cet acide contenue dans certains minéraux, particulièrement dans les tourmalines. Le procédé de Gmelin, dont je me contenterai d'indiquer le principe, consistait à obtenir l'acide borique à l'état anhydre, en mélange avec des sels alcalins fixes, à peser ce mélange et à le traiter par des doses successives d'alcool auquel on mettait le feu, tant que la flamme présentait des parties colorées en vert. La perte de poids du résidu salin représentait la quantité d'acide borique. En essayant cette méthode, je reconnus avec surprise qu'en évaporant, sans le faire brûler, un certain poids d'alcool sur un poids connu d'acide borique, la proportion d'acide borique volatilisée était beaucoup plus considérable que quand on employait, au lieu d'alcool, un poids égal d'eau. Les nombres suivants permettent d'en juger.

$0^{gr},266$ d'acide borique ont été mêlés avec 13 grammes

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1843.

9 heures du matin. Barom. à 0°.	9 h. matin Therm. extér.	9 h. matin Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Midi Therm. extér.	Midi Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	3 h. Therm. extér.	3 h. Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	9 h. soir Therm. extér.	9 h. soir Hygr.	Thermomètr. Maxim.	Thermomètr. Minim.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
	[illegible],8		759,90	+ 9,8		738,89	+12,2		758,75	+10,3		+12,4	+ 7,0	Brouillard, couvert..	N. N. O.
			760,25	+10,3		760,04	+10,7		762,06	+ 6,4		+11,1	+ 5,8	Beau........	E. N. E.
			762,28	+ 9,1		762,85	+10,0		764,12	+ 5,8		+10,9	+ 3,0	Beau........	E. N. E.
			[illegible],51	+ 7,6		759,85	+ 9,0		758,27	+ 3,2		+ 9,0	+ 1,3	Beau........	E.
				+10,8		754,64	+13,6		754,22	+ 7,7		+13,8	+ 0,9	Nuageux........	S. E.
				[illegible]		746,71	+13,8		743,41	+13,3		+14,3	+ 6,0	Nuageux........	E. S. F.
						748,06	+15,8		748,14	+12,1		+16,1	+ 9,0	Nuageux........	S. S. L. fort.
						744,61	+15,6		746,24	+11,5		+16,6	+ 9,0	Nuageux et vaporeux.	S. E.
						[illegible]	+13,4		746,22	+ 9,8		+14,3	+ 8,8	Nuageux et vaporeux.	S.
							+10,8		743,51	+ 7,8		+11,8	+ 7,0	Nuageux........	S.
									744,10	+10,5		+13,0	+ 6,0	Couvert........	S. S. O.
									747,08	+ 9,9		+12,3	+ 7,5	Nuageux........	E. S. E.
									[illegible],46	+ 7,6		+10,0	+ 9,0	Pluie abondante......	N. O.
										+ 7,0		+ 7,9	+ 5,0	Brouillard, couvert..	O.
										[illegible],3		+ 6,1	+ 4,0	Brouillard, couvert..	N. O.
												+10,9	- 5,0	Couvert........	S. S. E.
												+ 9,9	+ 6,3	Quelques éclaircies...	O. S. O.
												[illegible]0	+ 5,3	Pluie........	S. S. O.
													+ 8,8	Couvert........	S. S. O.
														Nuageux........	S. S. O.
														Nuageux........	S. S. O.
														[illegible] nuageux	O.
															O. N. O.
															O. N. O.
														[illegible]ircies..	S. O.
														[illegible]les ..	S. O.

... av[illegible]
volatile q[illegible]
...tible d'être e[illegible]
...rtion beaucoup pl[illegible]
...ut réalisées, et j'ai fi[illegible]
...aison d'acide borique et d'é[illegible]
...e dans des circonstances identi[illegible]
...es précédentes.

Borate éthylique.

...ès quelques tâtonnements, la méthode que j[illegible]
...our préparer ce produit. De l'acide borique fond[illegible]
préalablement en poudre fine, ayant été placé da[illegible]
cornue tubulée, j'y ai ajouté un poids égal d'alco[illegible]
...solu. Au bout de quelques minutes, la température d[illegible]
mélange s'est élevée à 50 degrés. celle de l'air extérie[illegible]

d'eau. On a évaporé à sec et chauffé le résidu au rouge. L'acide fondu pesait 0,253; perte, 0,013 ou 5 pour 100.

0gr,260 d'acide fondu ont été mêlés avec 10 centimètres cubes d'alcool à 36 degrés. Le mélange a été évaporé à sec à une douce chaleur, et le résidu, chauffé à fusion, pesait 0,150; perte, 0,110 ou 42 pour 100.

En ajoutant encore 10 centimètres cubes d'alcool au résidu 0gr,150 et opérant comme précédemment, il n'est resté que 0,083. La perte a donc été de 0,067 ou 44 pour 100.

Enfin, une troisième addition de 10 centimètres cubes d'alcool a laissé un nouveau résidu de 0gr,038. La perte a donc été de 0,045 ou 54 pour 100.

Ces résultats devenaient tout à fait inexplicables, si l'on admettait que l'acide borique n'était entraîné par les vapeurs de l'eau et de l'alcool qu'en vertu de la tension de sa propre vapeur aux températures correspondantes à l'évaporation des deux liquides, puisque, dans ce cas, l'eau aurait dû entraîner plus d'acide borique que l'alcool. Il était à présumer que l'acide borique formait ici avec les éléments de l'alcool une combinaison plus volatile que l'acide lui-même, et par conséquent susceptible d'être entraînée par la vapeur de l'alcool en proportion beaucoup plus considérable. Ces prévisions se sont réalisées, et j'ai fini par isoler une véritable combinaison d'acide borique et d'éther, combinaison qui se forme dans des circonstances identiques à celles des expériences précédentes.

Borate éthylique.

Voici, après quelques tâtonnements, la méthode que j'ai adoptée pour préparer ce produit. De l'acide borique fondu, réduit préalablement en poudre fine, ayant été placé dans une cornue tubulée, j'y ai ajouté un poids égal d'alcool absolu. Au bout de quelques minutes, la température du mélange s'est élevée à 50 degrés, celle de l'air extérieur

étant de 18 degrés seulement (1). En chauffant la cornue dans laquelle plongeait un thermomètre, le liquide n'a commencé à bouillir que vers 95 degrés, et sa température s'est élevée constamment à partir de ce moment. Vers 110 degrés, on a arrêté la distillation pour recohober le liquide passé dans le récipient, et l'on a distillé de nouveau jusqu'à 110 degrés. L'acide borique s'était beaucoup gonflé pendant cette opération, et le liquide qui le surnageait quand la distillation était en marche, s'y est complétement imbibé du jour au lendemain. Quant au produit distillé, il avait l'odeur un peu alliacée de l'alcool absolu, se troublait fortement par l'eau, en déposant de l'acide borique, et brûlait avec une flamme complétement verte et des fumées blanches abondantes d'acide borique.

La masse demi-solide qui restait dans la cornue a été concassée et mise en digestion pendant vingt-quatre heures avec de l'éther anhydre qui l'a complétement désagrégée; la solution éthérée, devenue limpide, a été décantée dans une cornue placée dans un bain d'huile et munie d'un appareil de condensation. Il a fallu chauffer jusqu'à 200 degrés environ pour enlever les dernières traces d'éther et d'alcool. Il est resté dans la cornue une grande quantité d'un liquide visqueux, d'une couleur un peu ambrée, donnant à la température de 200 degrés des fumées épaisses au contact de l'air, et qui s'est solidifié par le refroidissement.

Ce produit, que je considère comme l'éther borique, se rapproche beaucoup, par ses propriétés physiques, de l'acide borique et des borates, qui prennent, comme on sait, l'état vitreux par la fusion. C'est un véritable verre transparent, mais un verre déjà un peu mou à la température ordinaire, et qu'on peut étirer en fils très-fins vers 40 degrés. Il a une faible odeur éthérée, une saveur brûlante;

(1) L'eau seule, versée sur de l'acide borique fondu réduit en poudre fine, produit un fort dégagement de chaleur. Ce fait indique suffisamment qu'une partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé s'y trouve à l'état d'eau basique.

étendu sur la peau, il donne lieu à une forte sensation de chaleur, et se transforme en une poussière blanche d'acide borique hydraté. La même altération s'opère par le contact de l'air avec l'éther borique, mais elle n'a lieu que très-lentement pour les fragments d'un certain volume; ils finissent par devenir tout à fait opaques. Trituré avec de l'eau, l'éther borique se décompose très-rapidement, en dégageant beaucoup de chaleur; de l'alcool est régénéré et peut être obtenu par la distillation de la liqueur aqueuse.

L'éther borique est volatil, mais non distillable. Vers 200 degrés il donne à l'air des fumées épaisses; mais si l'on essaye de le distiller, il se décompose en laissant un résidu considérable d'acide borique fondu. Si on le dissout dans de l'alcool absolu et qu'on distille le mélange, l'alcool distillé entraîne une quantité d'éther borique telle, qu'il se prend presque en masse quand on y ajoute de l'eau.

Il est combustible et brûle avec une fumée blanche et production d'une belle flamme verte, en laissant un résidu d'acide borique fondu. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et retient ces corps avec une grande force, puisqu'il faut chauffer à 200 degrés pour en enlever les dernières traces. Ces dissolutions se prennent en masse par une addition d'eau.

Analyse. — L'analyse de l'éther borique m'a présenté d'assez grandes difficultés. L'état de mollesse de ce produit, son altérabilité à l'air rendent son maniement et son mélange avec l'oxyde de cuivre très-difficile. J'étais obligé de ramollir l'éther en plongeant le flacon qui le contenait dans l'eau chaude, puis je retirais le produit en introduisant dans le flacon une baguette de verre et façonnant ce qui s'y attachait en un certain nombre de boulettes qu'on pesait rapidement, et qu'on introduisait dans le tube à combustion, alternativement avec des couches d'oxyde de cuivre chaud; le reste de l'analyse ne présentait plus de difficultés.

Pour doser l'acide borique, je traitais un poids connu d'éther dans un large creuset de platine, par de l'ammoniaque liquide : la dissolution de l'éther s'opérait rapidement. Le borate d'ammoniaque, évaporé à sec et calciné jusqu'à fusion complète, m'a donné l'acide borique. Ce moyen d'analyse donne toujours une proportion d'acide borique trop faible, puisque ce corps est sensiblement volatil à la température de sa fusion, et qu'il peut être entraîné, en outre, par les produits de la décomposition du borate d'ammoniaque. Pour évaluer approximativement la perte, j'ai dissous un poids connu d'acide anhydre dans l'ammoniaque, j'ai évaporé à siccité et fondu le sel obtenu pour reproduire l'acide borique anhydre. Dans les expériences que j'ai faites, la perte sur l'acide n'a jamais été moindre de 2 pour 100, ni supérieure à 3 $\frac{1}{2}$ pour 100.

L'emploi de l'oxyde de plomb pour le dosage de l'acide borique m'a donné des résultats beaucoup moins satisfaisants que le traitement par l'ammoniaque.

Voici les résultats des analyses faites sur des produits obtenus de plusieurs préparations différentes :

I. $0^{gr},716$ d'éther traités par l'ammoniaque ont donné 0,474 d'acide borique fondu ; d'où 66,2 pour 100.

II. $0^{gr},721$ d'éther ont donné 0,486 d'acide borique; d'où 67,4 pour 100.

III. $1^{gr},183$ d'une autre préparation ont donné 0,789 d'acide borique; d'où 66,7 pour 100.

IV. 2 grammes d'une nouvelle préparation ont donné 1,334 d'acide borique ; d'où 66,7 pour 100.

V. $0^{gr},932$ ont donné 0,683 d'acide carbonique et 0,370 d'eau.

VI. $1^{gr},062$ d'une autre préparation ont donné 0,763 d'acide carbonique et 0,415 d'eau.

VII. $1^{gr},025$ d'une autre préparation ont donné 0,744 d'acide carbonique et 0,410 d'eau.

Ces nombres donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acide borique.	66,2	67,4	66,7	66,7	"	"	"
Hydrogène.....	"	"	"	"	4,4	4,3	4,4
Carbone.......	"	"	"	"	20,0	19,6	19,8

dont la moyenne est :

Acide borique..............	66,7
Carbone....................	19,8
Hydrogène..................	4,4
Oxygène (par différence).....	9,1
	100,0

Le carbone et l'hydrogène se trouvent ici dans les mêmes rapports que dans l'éther; l'oxygène est notablement en excès; mais, comme il a été dosé par différence, toute l'erreur commise dans la détermination de l'acide borique se reporte sur cet élément. La formule

$$BO^6 C^4 H^5 O$$

est celle qui se rapproche le plus des résultats des analyses précédentes; elle donne :

Acide borique..............	872,0	65,4
Carbone....................	300,0	22,4
Hydrogène..................	62,5	4,7
Oxygène....................	100,0	7,6
	1334,5	100,0

On voit qu'il existe une assez grande différence entre les résultats de l'analyse et ceux du calcul, d'autant plus que l'acide borique, ayant été déterminé directement, se trouve réellement en proportion plus considérable dans la matière que l'analyse ne l'indique. Si l'on avait déterminé l'oxygène en le calculant d'après le carbone et la composition de l'éther, et que l'on eût dosé l'acide borique par différence, on aurait eu :

Acide borique..............	69,2
Carbone....................	19,8
Hydrogène..................	4,4
Oxygène....................	6,6
	100,0

Quoi qu'il en soit, la différence entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience est trop considérable pour être attribuée aux erreurs d'analyse. Il faut admettre que l'éther

borique contient une certaine quantité d'acide borique en excès disséminé uniformément dans toute la masse vitreuse, et cette supposition n'a rien d'invraisemblable quand on réfléchit au mode de préparation et aux propriétés de l'éther borique. Celui-ci, en effet, n'a présenté aucun de ces caractères qui servent de garantie à la pureté des corps, savoir, une forme cristalline déterminée ou un point d'ébullition constant. J'ai constaté, d'ailleurs, que l'éther ordinaire anhydre pouvait dissoudre une quantité notable d'acide borique anhydre; l'éther employé dans la préparation de l'éther borique aura sans doute dissous avec celui-ci une petite quantité d'acide borique qui se sera mélangée, après l'évaporation, avec le borate éthylique, en formant une masse homogène et transparente. Je compare cet effet à celui que produirait de l'acide borique ajouté dans du borax en fusion; il s'y dissoudra sans changer notablement l'aspect de la masse vitreuse, soit avant, soit après le refroidissement.

Décomposition de l'éther borique par la chaleur.— Soumis à l'action de la chaleur, l'éther borique fond d'abord, puis se décompose en se boursouflant et devenant de moins en moins liquide. Il se dégage simultanément de l'alcool qui retient une grande quantité d'éther borique et un gaz incolore brûlant avec une flamme verte avant d'avoir été lavé dans l'eau. Après avoir traversé l'eau, le gaz brûle en produisant une flamme éclatante et présente d'ailleurs toutes les propriétés du gaz oléfiant. Ainsi, en le mélangeant avec son volume de chlore, tout s'est condensé en une matière huileuse plus légère que l'eau. Le résidu de la décomposition de l'éther borique est de l'acide borique anhydre, très-boursouflé, mais sans mélange de matières charbonneuses; il faut chauffer au rouge pendant longtemps avant que tout dégagement de gaz inflammables ait cessé. La décomposition de l'éther borique paraît d'au-

tant plus difficile qu'il en reste moins dans la masse en fusion.

Ce dédoublement de la molécule d'éther en alcool et en gaz oléfiant est un fait dont il me paraît facile de trouver l'explication. Le premier produit de la décomposition de l'éther borique est sans doute de l'acide borique monohydraté BO^6HO, et du gaz oléfiant C^4H^4, qui entraîne de l'éther borique à l'état de vapeur. L'acide borique monohydraté perd son eau à une température peu différente de celle qui produit la décomposition de l'éther; et comme la matière est très-visqueuse, et qu'ainsi la chaleur s'y propage très-difficilement, les deux décompositions peuvent s'effectuer simultanément. Il se dégagera donc en même temps du gaz oléfiant, de l'éther borique et de la vapeur d'eau, et ces deux derniers régénéreront de l'alcool et de l'acide borique.

Les faits que l'on remarque dans cette décomposition de l'éther borique sont bien d'accord avec l'explication précédente. Quand la décomposition commence, il passe beaucoup de gaz et peu de liquide à la distillation; on voit passer ensuite un liquide qui a tous les caractères de l'alcool, contenant beaucoup d'éther borique. Enfin, de l'acide borique hydraté se dépose dans le liquide distillé et autour du col de la cornue, dans la dernière période qui correspond à la décomposition complète de l'acide borique monohydraté : l'eau domine alors dans les produits obtenus.

Préparation du gaz oléfiant. — Ce mode de décomposition de l'éther borique permet de préparer avec facilité le gaz oléfiant. On mêle dans une cornue 4 parties d'acide borique fondu réduit en poudre fine, avec 1 partie d'alcool absolu; en chauffant convenablement ce mélange, il s'en dégage une grande quantité de gaz oléfiant, qui n'a besoin, pour être pur, que d'un lavage à l'eau pour retenir l'éther borique qu'il entraîne, et qui le fait brûler avec une flamme

verte : ce qui reste dans la cornue peut servir à une nouvelle opération. Quand on prépare le gaz oléfiant par ce procédé, il faut prendre garde à l'obstruction des tubes par lesquels il se dégage ; l'obstruction se produit par un dépôt d'acide borique hydraté très-cohérent, formé par des fibres normales à la surface du tube, et qui finiraient par se rejoindre sur son axe : il faut donc faire dégager le gaz par des tubes très-larges. On conçoit facilement pourquoi le dépôt d'acide borique hydraté dans le col de la cornue est ici beaucoup plus considérable que dans la décomposition de l'éther borique ; cela tient à ce que la quantité d'acide monohydraté qui se décompose par la chaleur dans la panse de la cornue est au moins deux fois plus considérable dans un cas que dans l'autre.

En terminant ce qui se rapporte à l'action de l'acide borique sur l'alcool, je dirai quelques mots des essais que j'avais entrepris pour préparer des borovinates. J'ai mêlé 2 parties d'alcool absolu et 1 partie d'acide borique anhydre en poudre fine, et j'ai laissé le tout en contact pendant vingt-quatre heures. La liqueur, décantée et parfaitement éclaircie, a été saturée incomplétement par une solution alcoolique de potasse. Il s'est fait immédiatement un dépôt visqueux qui, redissous dans l'eau, a donné, par concentration, de beaux cristaux de biborate de potasse sans mélange d'aucun autre sel. L'évaporation à siccité de la liqueur alcoolique n'a donné également qu'une très-petite quantité de borate alcalin.

Action de l'acide borique sur l'esprit-de-bois. — L'action de l'acide borique sur l'esprit-de-bois est tout à fait comparable à celle qu'il exerce sur l'alcool ; le mélange de ces deux corps à poids égaux produit une forte élévation de température. En chauffant la cornue à 100 ou 110 degrés, il ne passe à la distillation qu'une petite quantité de produit ; en laissant refroidir la cornue, traitant la matière qu'elle contient par l'éther anhydre, et opérant du reste

comme pour l'éther borique de l'alcool, on obtient un produit, l'éther borique méthylique, dont les propriétés sont tout à fait comparables à celles du borate éthylique. Il est mou et peut s'étirer en fils à la température ordinaire; traité par l'eau, il se décompose immédiatement, avec un grand dégagement de chaleur, en acide borique et en esprit-de-bois. Il brûle, comme l'éther borique de l'alcool, avec une belle flamme verte.

J'ai déterminé l'acide borique contenu dans ce produit, en le traitant par l'ammoniaque. Deux expériences m'ont donné 69,5 et 70,6 pour 100 d'acide borique fondu; cet acide était noir et renfermait une petite quantité de charbon disséminé; la proportion d'acide correspondante à la formule

$$BO^6 C^2 H^3 O$$

serait 75,2 pour 100. Le produit obtenu était évidemment un peu impur, et contenait, outre le borate méthylique, des combinaisons d'acide borique avec ces produits pyrogénés qu'il est si difficile de séparer de l'esprit-de-bois.

L'esprit-de-bois est un réactif préférable à l'alcool pour faire reconnaître l'acide borique d'après la couleur de la flamme. Quand la solution alcoolique ne contient pas beaucoup d'acide borique, la couleur verte n'existe que sur les bords de la flamme, et il est souvent difficile de l'apprécier. Avec l'esprit-de-bois, il suffit d'une faible quantité d'acide pour que la couleur verte se développe sur toute l'étendue de la flamme, résultat qui tient sans doute à ce que la flamme de l'esprit-de-bois est par elle-même moins colorée que celle de l'alcool.

En distillant l'esprit-de-bois sur un grand excès d'acide borique, on obtient un gaz incolore, soluble dans l'eau, et dont les propriétés rappellent complétement celles de l'éther méthylique $C^2 H^3 O$. Le mode de décomposition de l'éther borique méthylique est donc tout à fait différent de celui que présente le composé correspondant de l'alcool.

J'ai essayé de préparer du borométhylate de baryte en mêlant deux dissolutions : l'une d'acide borique anhydre dans l'esprit-de-bois, l'autre de baryte dans le même liquide. Le précipité qui s'est formé immédiatement consistait uniquement en borate de baryte ; la liqueur ne retenait pas de sel dissous.

Borate amylique.

Action de l'acide borique sur l'alcool amylique. — L'huile de pommes de terre se comporte avec l'acide borique à peu près comme l'alcool et l'esprit-de-bois ; l'élévation de température au contact est peu considérable ; mais en chauffant la cornue, on voit l'acide borique augmenter beaucoup de volume. Si l'on n'a pas employé plus de 2 parties d'huile de pommes de terre pour 1 partie d'acide borique, il ne passe presque rien à la distillation de 130 à 180 degrés. En traitant ce qui reste dans la cornue par de l'éther anhydre, puis évaporant la solution éthérée et chauffant le résidu jusqu'à 250 ou 270 degrés, on obtient le borate amylique. Ce produit est tout à fait analogue, par son aspect, à l'éther borique de l'alcool ; à la température de 20 degrés, il est visqueux et donne des fils très-fins, comme du verre en fusion pâteuse ; il est transparent et d'une couleur un peu ambrée ; son odeur rappelle celle de l'alcool amylique. Sa saveur est brûlante ; l'eau et le contact de l'air humide le décomposent de la même manière que l'éther borique de l'alcool.

On peut chauffer à 300 degrés le borate amylique sans qu'il s'altère. A cette température, il donne à l'air des fumées blanches abondantes ; en chauffant davantage, il se boursoufle et finit par laisser de l'acide borique fondu. Le borate amylique brûle avec une flamme verte ; il en est de même pour l'huile de pommes de terre qu'on a distillée sur de l'acide borique anhydre.

L'analyse de cet éther a été faite comme celle des pro-

duits précédents :

I. 0gr,994 traités par l'ammoniaque ont donné 0,896 d'acide borique.

II. 0gr,974 ont donné 1,401 d'acide carbonique et 0,640 d'eau.

III. 0gr,976 ont donné 1,398 d'acide carbonique et 0,643 d'eau.

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide borique.....	45,0	"	"	45,0
Hydrogène.........	"	7,3	7,3	7,3
Carbone...........	"	39,2	39,0	39,1
Oxygène...........	"	"	"	8,6
				100,0

Si l'on tient compte de la perte qu'on éprouve toujours en dosant l'acide borique, on trouvera que les résultats précédents se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondraient à la formule

$$BO^6C^{10}H^{11}O,$$

qui donne :

Acide borique.......	872,0	46,9
Carbone............	750,0	40,3
Hydrogène..........	137,5	7,3
Oxygène	100,0	5,5
		100,0

En distillant l'alcool amylique avec un excès d'acide borique, on obtient au delà de 300 degrés un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'huile de pommes de terre. Il commence à bouillir au-dessous de 100 degrés, mais son point d'ébullition s'élève rapidement, et ce qui reste dans la cornue vers 200 degrés n'est plus guère que de l'éther borique amylique qui avait été entraîné par les produits de la première distillation. Je n'ai pas terminé l'étude de cette réaction, qui permettrait peut-être de préparer l'éther amylique déjà entrevu par M. Balard.

On voit, d'après ce qui précède, que l'éther borique, en réagissant sur les divers alcools, produit avec tous des éthers composés, dont la formule se rapporte assez exactement à celle du borax BO^6NaO. Ces éthers boriques possèdent tous des propriétés physiques comparables à celles

que présentent les borates formés par des bases fixes. La propriété que possèdent les matières vitreuses de conserver, sur une grande longueur de l'échelle thermométrique, cet état moléculaire qu'on appelle l'état de mollesse, se retrouve dans les borates à base d'éther à un degré remarquable. Ces composés sont à la température ordinaire ce qu'est le borax au rouge naissant; leurs propriétés établissent une relation de plus entre les sels formés par les bases minérales et ceux produits par ces bases organiques volatiles qu'on a désignées sous le nom d'éthers. On peut présumer, par analogie, que si l'on pouvait observer facilement les propriétés des éthers composés à des températures très-basses, ou bien les propriétés des sels minéraux formés par les mêmes acides, à des températures très-élevées, on arriverait à des points de contact nombreux et fort intéressants entre les deux classes de corps.

L'action que l'acide borique anhydre exerce sur les composés organiques mérite encore d'être signalée à un autre point de vue. L'acide borique est un agent de déshydratation puissant qui pourra, je crois, être utilisé dans un grand nombre de circonstances. Sa préparation est beaucoup plus facile, et son emploi plus commode que ceux de l'acide phosphorique anhydre; mais il est vrai de dire que son action sera sans doute moins énergique, surtout à des températures élevées. Son emploi permettra probablement d'obtenir des composés qu'on n'a pas encore préparés avec les agents de déshydratation connus jusqu'ici.

§ II. — *Des combinaisons de l'acide silicique avec les éthers.*

L'analogie qui existe entre plusieurs des combinaisons du bore et celles correspondantes du silicium m'avait porté à penser que la silice pourrait aussi se combiner aux éthers; mais cette terre n'ayant aucune affinité pour l'eau, je ne pouvais pas employer, pour produire la combinaison, un

procédé semblable à celui qui avait fourni les divers éthers boriques. La décomposition de silicates alcalins anhydres par une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu ne m'a rien donné non plus de satisfaisant; mais en essayant l'action du chlorure de silicium sur l'alcool et ses congénères, j'ai pu, au contraire, arriver à des résultats d'une grande netteté.

La préparation du chlorure de silicium est, comme on sait, une opération qui présente des difficultés d'exécution, surtout quand on cherche à obtenir des quantités un peu considérables de produit. J'ai employé le procédé de M. OErsted, mais en modifiant un peu son appareil. Je vais indiquer ici les principales précautions à prendre pour obtenir le chlorure de silicium sûrement et en assez grande quantité pour pouvoir préparer les éthers siliciques et les étudier commodément.

Le procédé de M. OErsted consiste, comme on sait, à faire passer du chlore sur un mélange intime de silice et de charbon, et à soumettre au froid les produits qui se dégagent, pour condenser le chlorure de silicium qu'ils entraînent. Il faut, pour que la réaction ait lieu, que la silice ait été préparée chimiquement et soit à l'état soluble dans les alcalis; le quartz, même broyé aussi finement que possible, ne donne pas de chlorure de silicium en quantité notable.

Après avoir mélangé la silice avec son poids de noir de fumée, on y a ajouté assez d'huile pour former avec le mélange une pâte ferme qu'on a maniée pendant longtemps, et qu'on a façonnée ensuite en longs boudins. Ceux-ci ont été découpés en morceaux de la grosseur d'une noisette, puis roulés dans de la poussière de charbon de bois, et enfin calcinés dans un creuset de terre; on arrête la calcination quand il ne sort plus de flamme blanche autour du couvercle du creuset. Aussitôt qu'il est refroidi, on introduit les boulettes dans une cornue de grès d'un litre environ de

capacité, et munie sur le côté d'une tubulure d'environ $0^m,30$ de hauteur; un tube en porcelaine d'un très-petit diamètre, et de $0^m,60$ de longueur, s'ajustait, au moyen d'un bouchon, sur la tubulure en grès, et venait plonger jusqu'au fond de la cornue. C'est par ce tube, dont l'extrémité supérieure était élevée de 50 centimètres environ au-dessus du dôme de la cornue, qu'on faisait arriver un courant de chlore desséché par le chlorure de calcium et l'acide sulfurique; la cornue était disposée dans un fourneau à réverbère muni de son laboratoire, mais sans dôme. Au col de la cornue était adaptée une allonge, suivie d'un tube en U plongé dans un mélange réfrigérant. A la partie inférieure de ce tube en U était soudé un tube droit qui traversait le fond du vase contenant la glace, et qui amenait le chlorure de silicium condensé dans un petit flacon bien sec.

Avant d'adapter à la cornue l'appareil de condensation, il est convenable de la chauffer assez fortement, tout en y faisant passer le courant de chlore, afin de se débarrasser de la vapeur d'eau que les boulettes condensent avec une grande rapidité par leur exposition à l'air. Quand le col de la cornue n'est plus sensiblement humide, on adapte l'allonge et le condenseur; le chlorure de silicium ne tarde pas à se dégager, et vient couler goutte à goutte dans le petit flacon disposé au-dessous du mélange réfrigérant. Si l'on ne prenait pas les précautions que je viens de rappeler, la vapeur d'eau se condenserait dans l'allonge, et le chlorure de silicium produirait ensuite une farine siliceuse qui obstruerait les tubes et obligerait de démonter l'appareil à plusieurs reprises dans le cours de l'opération. Dans le commencement de l'expérience, le chlorure de silicium est limpide et incolore; après quelques heures de marche, il est jauni par le chlore qu'il tient en dissolution, et sa production diminue de plus en plus. Au bout de trois à quatre heures de feu, on peut arrêter l'opération; elle produit 60 à 80 grammes de chlorure de silicium.

Après avoir traversé le condenseur, les gaz contiennent encore une quantité notable de chlorure de silicium qu'on reconnaît à leur odeur acide et irritante; un second condenseur en U, semblable en tout au premier et disposé à sa suite, permet de recueillir une certaine quantité de produit.

Pour enlever au produit l'excès de chlore qu'il contient encore, on le laisse en digestion pendant quelques jours sur du mercure jusqu'à décoloration, puis on le distille; il est alors parfaitement limpide et tout à fait incolore.

Silicates éthyliques.

J'ai réussi à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion de base, des quantités d'acide croissant comme les nombres 1, 2, 4. La réaction de l'alcool sur le chlorure de silicium a été le point de départ de la préparation de ces composés; je vais les décrire successivement, en commençant par ceux qui renferment la moindre proportion de silice.

Protosilicate éthylique.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit une réaction très-vive, un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique accompagnés d'un *abaissement considérable de température;* la liqueur reste limpide et incolore. Lorsque le poids de l'alcool ajouté est devenu à peu près égal à celui du chlorure de silicium contenu dans la cornue, le dégagement du gaz cesse et la température s'élève sensiblement; on ajoute alors une quantité d'alcool égale au dixième de ce qu'on avait versé déjà, et l'on distille avec un thermomètre placé dans la cornue. Il se dégage d'abord beaucoup d'acide chlorhydrique gazeux, puis une petite quantité d'un produit très-acide vers 90 degrés: à partir de ce moment, la température du liquide s'élève rapidement; quand elle atteint 160

degrés, on change de récipient, et l'on voit passer entre 160 et 180 degrés un produit très-abondant que l'on recueille à part et qui représente presque tout le liquide contenu dans la cornue, si l'alcool employé est tout à fait anhydre.

Le liquide, distillé entre 160 et 180 degrés, est ordinairement un peu acide; on y ajoute quelques gouttes d'alcool absolu, et l'on distille de nouveau en fractionnant les produits : la presque totalité du liquide contenu dans la cornue passe entre 165 et 170 degrés. Une troisième distillation suffit ordinairement pour fournir un produit dont le point d'ébullition se fixe entre 165 et 166 degrés.

Le liquide ainsi obtenu est parfaitement limpide et incolore; il a une odeur éthérée assez agréable, une saveur forte et poivrée; sa densité a été trouvée de 0,933 à 20 degrés. Il est insoluble dans l'eau et nage comme une huile à sa surface; mais au bout d'un certain temps, il se décompose avec dépôt de silice gélatineuse et formation d'alcool. La liqueur n'est pas acide et ne se trouble pas par le nitrate d'argent, si l'éther a été convenablement préparé; l'air humide finit aussi par le décomposer. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; l'eau précipite ces dissolutions; il est combustible et brûle avec une flamme éclatante accompagnée d'une poussière blanche de silice extrêmement divisée. La silice ainsi obtenue est à l'état de la modification insoluble dans les alcalis.

L'acide sulfurique, mis en présence de l'éther silicique, donne immédiatement un dépôt de silice et une liqueur acide qui a été saturée par du carbonate de baryte et a fourni un sel soluble qui m'a paru être du sulfovinate de baryte.

Traité par l'acide fluorhydrique gazeux, dans une capsule de platine, l'éther silicique disparaît rapidement en donnant des fumées blanches de fluorure de silicium.

L'action du chlore sec sur l'éther silicique est très-éner-

gique. Elle fournit des produits chlorés dont l'examen n'est pas terminé, et sur lesquels je me propose de revenir.

Une solution alcoolique de potasse le dissout, et les acides en séparent ensuite de la silice gélatineuse; une solution d'ammoniaque dans l'alcool à 36 degrés le dissout également, mais la liqueur se prend en masse, au bout de quelque temps, par le dépôt de la silice.

Analyse. — Le carbone et l'hydrogène se déterminent facilement par les procédés ordinaires. Quant à la silice, je l'ai obtenue en traitant l'éther contenu dans un creuset de platine, par de l'alcool aqueux et de l'ammoniaque, évaporant à siccité et calcinant la silice qui reste comme résidu.

Voici les résultats des analyses :

		gr
I.	Éther	0,385
	Acide carbonique	0,645
	Eau	0,335
II.	Éther	0,366
	Acide carbonique	0,616
	Eau	0,320
III.	Éther	0,428
	Acide carbonique	0,720
	Eau	0,369
IV.	Éther	1,603
	Silice	0,466
V.	Éther	1,580
	Silice	0,458

On tire de là, pour la composition de la substance :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Moyenne.
Hydrogène	9,7	9,7	9,6	"	"	9,66
Carbone	45,7	45,8	45,8	"	"	45,77
Oxygène	"	"	"	"	"	15,52
Silice	"	"	"	29,1	29,0	29,05
						100,00

Si l'on adopte

$$SiO$$

pour la formule de la silice, et si l'on prend le nombre 88,9,

récemment déterminé par M. Pelouze, pour l'équivalent du silicium, on trouvera que les analyses précédentes se rapportent évidemment à la formule

$$SiO\,C^4H^5O,$$

qui donne :

Silice...	29,0
Carbone	46,0
Hydrogène	9,6
Oxygène	15,4
	100,0

J'ai pris deux fois la densité de vapeur du protosilicate éthylique. Voici les données de ces expériences, faites par la méthode de M. Dumas :

	I.	II.
Excès de poids du ballon fermé....	0gr,854	0gr,820
Baromètre	0m,760	0m,7525
Température de l'air extérieur......	20°,5	15°,8
Température du bain	190°,0	200°,0
Air restant	5cc.	2cc.
Capacité du ballon	204cc.	191cc.
Poids du litre de vapeur	9gr,319	9gr,75
Densité	7,18	7,46

Moyenne des deux expériences............ 7,32

La densité calculée serait 7,21, si l'on admettait que 1 équivalent d'éther silicique $SiOC^4H^5O$ correspond à 1 volume de vapeur seulement. Les résultats de l'expérience sont très-voisins de ceux fournis par le calcul. Ce mode de condensation ne s'était pas encore présenté avec les éthers composés, dont la molécule représente ordinairement, comme on sait, 2 ou 4 volumes.

La réaction qui donne naissance au protosilicate éthylique est très-simple, et peut s'exprimer par la formule suivante :

$$SiCl + C^4H^6O^2 = SiO\,C^4H^5O + HCl.$$

1 équivalent de chlorure de silicium (532) réagit sur 1 équivalent d'alcool (575). On voit que le chlorure de silicium a produit 1 volume d'éther silicique égal au sien.

Je dois revenir ici sur quelques particularités de la réaction de l'alcool absolu sur le chlorure de silicium. Le dégagement d'acide chlorhydrique est accompagné, comme je l'ai déjà fait remarquer, d'un grand abaissement de température. Voilà donc une véritable réaction chimique très-vive, produisant du froid, fait qui, je crois, est le premier de ce genre démontré par l'expérience. On a admis généralement jusqu'ici que toute action chimique produisait de la chaleur (1); cela tient sans doute à ce que les réactions qui donnent l'effet contraire exigent, la plupart du temps, pour s'effectuer, le secours d'une source extérieure de chaleur qui masque l'absorption calorifique produite par la combinaison.

J'ai dit plus haut, que pour préparer le protosilicate éthylique, on versait l'alcool dans le chlorure de silicium; on peut opérer autrement et verser le chlorure de silicium dans l'alcool. Dans ce cas, la température du mélange s'élève beaucoup, et il est nécessaire de verser le chlorure goutte à goutte; autrement il y aurait projection. A mesure que la quantité de chlorure de silicium augmente, la température s'abaisse, et le dégagement de gaz acide chlorhydrique devient de plus en plus abondant; en sou-

(1) J'ai montré, il y a plusieurs années déjà, qu'en s'appuyant sur les recherches de Dulong, relatives aux chaleurs de combustion, on arrivait à ce résultat curieux et fort important par ses applications à la théorie des fourneaux, que l'acide carbonique, en se changeant en oxyde de carbone au contact du charbon, produisait une absorption considérable de chaleur qui devenait latente. Il est probable qu'il y a de même absorption de chaleur dans beaucoup de réactions qui ne peuvent avoir lieu qu'à l'aide d'une chaleur soutenue; je citerai, entre autres, la préparation du sulfure de carbone. La grande quantité de soufre qui échappe à la combinaison quand on le fait passer en proportion un peu trop forte sur le charbon, semble prouver qu'il faut une réaction lente, afin que le rayonnement des parois du tube puisse maintenir constamment le charbon à la température nécessaire pour la formation du produit. En comparant la chaleur de combustion du sulfure de carbone à celle des deux éléments pris séparément, on arrivera facilement à apprécier la quantité de chaleur rendue latente dans leur combinaison.

mettant le mélange à la distillation, après avoir employé les mêmes proportions relatives de chlorure et d'alcool que dans l'expérience décrite plus haut, on obtient encore le protosilicate éthylique. Ce mode de préparation est tout aussi commode que celui que j'ai décrit d'abord. On voit que la production du froid, dans la première réaction, tient à ce que l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition de l'eau de l'alcool par le chlorure de silicium est en présence d'un excès de chlorure, et doit se dégager à l'état de gaz, ce qui détermine une grande absorption de chaleur. Quand, au contraire, on verse le chlorure dans l'alcool, celui-ci est en excès dans le premier moment, l'acide chlorhydrique reste dissous, et la température s'élève pour s'abaisser à mesure que la proportion de chlorure versée augmente, et que l'acide se dégage en plus forte proportion à l'état gazeux.

Bisilicate éthylique.

J'ai fait remarquer, en décrivant la préparation du protosilicate, qu'on mettait de côté le produit qui distille entre 160 et 180 degrés; ce qui reste dans la cornue, quand cette température a été atteinte, est une fraction d'autant plus faible du volume total du liquide, que l'alcool était plus voisin de l'état anhydre. Si l'on continue la distillation à partir de 180 degrés, on voit que la température du liquide s'élève constamment jusqu'à 360 degrés. Les produits de la distillation sont toujours liquides, transparents et incolores; en les fractionnant et les analysant, on trouve que le carbone et l'hydrogène restent toujours dans le même rapport que dans l'éther, mais la proportion de silice et la densité du liquide vont constamment en augmentant, à mesure que la température s'élève. J'ai conclu de ce résultat, que la silice et l'éther se combinaient au moins en deux proportions; la formation de l'éther, contenant plus de 1 équivalent de silice pour 1 d'éther, m'a paru tenir à

la décomposition de l'eau mêlée à l'alcool par le chlorure de silicium, et à la dissolution de la silice formée dans le protosilicate éthylique. En effet, le mélange de chlorure de silicium et d'alcool un peu aqueux ne se trouble pas à la distillation, même après l'expulsion de la totalité de l'acide chlorhydrique, ce qui prouve bien que toute la silice est restée en combinaison, et, d'un autre côté, de l'alcool contenant une certaine proportion d'eau ne donne pas de protosilicate.

Si l'on fait réagir sur le chlorure de silicium de l'alcool contenant 1 équivalent d'eau pour 1 d'alcool (16 pour 100), dans le rapport de 1 équivalent de chlorure pour $\frac{1}{2}$ d'alcool bihydraté, le dégagement d'acide chlorhydrique a lieu comme à l'ordinaire, mais la température du liquide contenu dans la cornue s'élève de 160 jusqu'à 350 degrés, sans qu'il passe une quantité un peu notable de produit. A ce moment, on enlève le thermomètre à mercure, on change de récipient, et en continuant à chauffer, on voit bientôt passer un produit abondant et incolore. En distillant à siccité, il reste ordinairement dans la cornue une certaine quantité de silice très-boursouflée, mais presque incolore. Le liquide, distillé à partir de 350 degrés, a été rectifié avec un thermomètre placé dans la cornue; on a recueilli à part une très-petite quantité de produit, qui distille jusqu'à 350 degrés, moment où l'on enlève le thermomètre; puis on continue la distillation, et l'on voit la presque totalité du liquide restant dans la cornue passer en quelques instants dans le récipient. Il ne m'a pas paru douteux qu'un produit distillant avec autant de rapidité ne fût un produit défini, ayant un point d'ébullition fixe vers 360 degrés.

Ce nouveau composé est un liquide incolore, beaucoup moins mobile que le protosilicate; il a une odeur et une saveur faibles : sa densité, à 24 degrés, a été trouvée de 1,079. Il est insoluble dans l'eau et ne se décompose que

très-lentement par son contact avec elle, l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est combustible, mais beaucoup moins que le protosilicate : il faut le chauffer assez fortement pour qu'il prenne feu au contact d'un corps en combustion.

Son analyse a donné les résultats suivants :

I. 0gr,238 traités par l'alcool ammoniacal ont laissé 0,545 de silice.

II. 1gr,298 d'une autre préparation ont donné 0,570 de silice.

III. 0gr,639 d'éther ont produit 0,440 d'eau et 0,853 d'acide carbonique.

IV. 0gr,551 d'éther ont donné 0,381 d'eau et 0,730 d'acide carbonique.

On en déduit pour sa composition :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Silice	44,0	43,9	"	"	43,95
Carbone	"	"	36,4	36,2	36,30
Hydrogène	"	"	7,8	7,7	7,75
Oxygène	"	"	"	"	12,00
					100,00

Ces résultats se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondraient à la formule

$$(SiO)^2 C^4 H^5 O,$$

qui donne :

Silice	44,8
Carbone	35,8
Hydrogène	7,5
Oxygène	11,9
	100,0

Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$2 Si Cl + C^4 H^6 O^2 + HO = (SiO)^2 C^4 H^5 O + 2 H Cl.$$

On peut obtenir, du reste, le bisilicate éthylique en partant du protosilicate ; il suffit, pour cela, d'ajouter à celui-ci une quantité calculée d'alcool d'un titre connu, mais suffisamment concentré pour dissoudre facilement l'éther, puis de distiller. La liqueur reste bien limpide ; l'alcool se volatilise de 90 à 100 degrés, et le point d'ébullition s'élève rapidement à 350 degrés : l'eau mêlée à l'alcool agit en en-

levant à l'éther silicique la moitié de sa base qui se change en alcool :

$$2(SiOC^4H^5O) + HO = (SiO)^2C^4H^5O + C^4H^6O^2.$$

J'ai reproduit un grand nombre de fois le bisilicate éthylique, et je n'ai jamais trouvé, dans les produits distillés au delà de 350 degrés, moins de 43 et plus de 44,1 pour 100 de silice. Quant aux produits qui distillent entre 180 et 350 degrés, ce sont des mélanges des deux éthers; car, en les rectifiant, je n'ai jamais pu obtenir un point d'ébullition et une composition constants. Ces produits peuvent servir à préparer du bisilicate, en y ajoutant de l'alcool aqueux en certaines proportions.

Quadrisilicate éthylique.

Si l'on ajoute un peu d'alcool aqueux à du bisilicate, ou bien à l'un de ces produits intermédiaires qui distillent entre 200 et 350 degrés, on observera à la distillation toutes les phases que j'ai indiquées tout à l'heure, c'est-à-dire un dégagement d'alcool d'abord, puis la distillation d'une certaine quantité de bisilicate au delà de 360 degrés. Quand la majeure partie du liquide contenu dans la cornue a passé dans le récipient, il faut suivre avec beaucoup de soin la marche de la distillation, et l'arrêter au moment où le liquide de la cornue devient un peu visqueux, ce que l'on reconnaît aisément à la difficulté que mettent les bulles de vapeur à le traverser. Par le refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse transparente, d'une couleur un peu ambrée, à cassure vitreuse. C'est encore une combinaison de silice et d'éther, contenant plus de silice que les deux précédentes.

Le quadrisilicate éthylique paraît inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100 degrés : ses angles s'arrondissent seulement à cette température. Si on le chauffe fortement, il se fond, puis se décompose en se boursouflant; du bisi-

licate distille, et il reste de la silice : c'est la décomposition de ce produit qui fournit la silice qu'on trouve, comme résidu, dans les cornues où l'on prépare le bisilicate. Cette décomposition paraît s'opérer à une température qui n'est pas très-supérieure à celle nécessaire pour la distillation du bisilicate, et cette circonstance explique le soin qu'il faut mettre pour pouvoir obtenir le produit vitreux.

Il se dissout dans l'éther, l'alcool anhydre et les autres éthers siliciques.

I. 0gr,374 ont laissé par l'alcool ammoniacal 0,235 de silice.

II. 0gr,381 d'une autre préparation ont laissé 0,233 de silice.

III. 0gr,693 ont donné 0,326 d'eau et 0,610 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.	III.	Moyenne
Silice...........	62,3	61,2	"	61,7
Carbone.........	"	"	24,0	24,0
Hydrogène.......	"	"	5,2	5,2
Oxygène.........	"	"	"	9,1
				100,0

La formule

$$(SiO)^4C^4H^5O$$

donnerait :

Silice..............	61,9
Carbone	24,7
Hydrogène...........	5,1
Oxygène.	8,3
	100,0

Le mode de préparation du produit ne permettait guère d'espérer une coïncidence plus complète entre l'observation et le calcul. Ce qui m'a porté à penser que cette matière vitreuse était un produit défini, c'est que j'ai pu la reproduire un assez grand nombre de fois, et toujours avec une composition à peu près constante. Il suffit, du reste, d'une légère différence dans sa composition pour que ses propriétés physiques soient très-sensiblement modifiées. Ainsi j'ai obtenu, dans une opération, un produit vitreux assez mou à la température ordinaire pour qu'on ait pu l'étirer en fils d'une extrême finesse. Traité par l'alcool ammoniaca, il a donné

60,3 pour 100 de silice, c'est-à-dire un nombre peu différent de celui qui correspond au quadrisilicate. Je suis porté à considérer le quadrisilicate comme la combinaison la plus acide, la combinaison limite; mais, en même temps, je crois à l'existence de produits vitreux intermédiaires entre le quadrisilicate et le bisilicate. Ainsi l'on voit, par l'expérience que je viens de rappeler, qu'une quantité un peu plus grande de base dans le produit le rend beaucoup plus mou, tout en lui laissant les propriétés d'un véritable verre. Je ne puis m'empêcher de comparer ce résultat à ceux que présentent, sous l'action de la chaleur, les silicates alcalins; un peu plus d'alcali, ajouté à une combinaison déjà vitreuse, en augmente la fusibilité, exactement comme cela arrive pour les silicates à base d'éther. Seulement ici, comme dans le cas de l'éther borique, le verre est ramollissable à la température ordinaire, tandis que l'état de mollesse des silicates alcalins ou des silicates métalliques ne se manifeste qu'à des températures élevées.

Je dois ajouter que, pour préparer facilement le silicate vitreux, il est convenable de ne verser dans les éthers liquides, moins riches en silice, qu'une quantité d'alcool aqueux beaucoup moindre que celle nécessaire pour opérer complétement leur transformation en quadrisilicate. La majeure partie du bisilicate distille alors sans altération. Je ne préparais à la fois que 3 ou 4 grammes au plus d'éther solide; quand on opère sur une plus grande quantité de produit, il est difficile de chauffer assez uniformément la masse devenue pâteuse pour l'obtenir dans un état constant.

On peut conclure de ce qui précède que l'oxyde d'éthyle et la silice peuvent former au moins trois combinaisons distinctes. La première, celle qui contient autant d'oxygène dans l'acide que dans la base, est celle qu'il est le plus facile d'obtenir pure. Le bisilicate paraît être la limite des combinaisons distillables; enfin, le quadrisilicate celle des combinaisons possibles.

Silicate amylique.

Quand on fait réagir l'alcool amylique sur le chlorure de silicium, on a des résultats tout à fait analogues à ceux produits par l'alcool du vin. On observe d'abord un dégagement considérable de gaz chlorhydrique et un abaissement de température. En continuant à verser l'huile de pommes de terre dans le chlorure de silicium, la température finit par s'élever en même temps que le dégagement gazeux devient beaucoup plus faible. En soumettant le mélange à la distillation dans une cornue munie d'un thermomètre, on chasse encore beaucoup d'acide chlorhydrique. L'excès d'alcool amylique distille à son tour. Quand la température s'est élevée à 300 degrés, on change de récipient; de 320 à 340 degrés il passe un produit abondant, limpide et incolore; ce qui reste dans la cornue n'est qu'une faible fraction du volume primitif.

Le produit distillé de 320 à 340 degrés a été rectifié à deux reprises; en recueillant à part le produit qui passait vers le milieu de la distillation, j'ai obtenu ainsi un liquide dont le point d'ébullition s'est constamment maintenu entre 322 à 325 degrés, et qui est l'éther silicique amylique.

Le silicate amylique est incolore; son odeur faible rappelle l'odeur de l'huile de pommes de terre. Sa densité a été trouvée de 0,868 à 20 degrés; il est soluble, en toutes proportions, dans l'alcool, l'éther et l'huile de pommes de terre. L'eau ne le dissout pas et le décompose avec beaucoup plus de lenteur que les silicates éthyliques; il brûle, quand on le chauffe, avec une longue flamme blanche, et dépose de la silice en poudre impalpable.

La solution alcoolique d'ammoniaque ne décomposant que très-difficilement le silicate amylique, j'ai dû, pour obtenir la silice, le traiter par une solution alcoolique de soude, et séparer la silice par l'acide chlorhydrique et l'évaporation à siccité.

I. $1^{gr},241$ traités comme je viens de l'indiquer ont laissé 0,199 de silic

Hydrogène et carbone.

II.	Matière	$0^{gr},365$
	Acide carbonique	0,848
	Eau	0,389
III.	Matière	0,413
	Acide carbonique	0,963
	Eau	0,434

On tire de là :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Silice	16,04	"	"	16,04
Carbone	"	63,34	63,59	63,47
Hydrogène	"	11,83	11,70	11,76
Oxygène	"	"	"	8,73
				100,00

Ces résultats sont bien d'accord avec la formule

$$SiO, C^{10}H^{11}O,$$

qui donne :

Silice	16,01
Carbone	63,78
Hydrogène	11,69
Oxygène	8,52
	100,00

Ce composé correspond au protosilicate éthylique. J'ai che ché à déterminer sa densité de vapeur; voici les données l'expérience :

Excès de poids du ballon fermé	$1^{gr},632$
Baromètre	$0^{gr},764$
Température de l'air	22°
Température du bain d'alliage	355°
Air restant	$6^{cc.}$
Capacité du ballon	$222^{cc.}$
Densité de la vapeur	$15^{gr},2$

La matière restée dans le ballon avait sensiblement bru c'est sans doute à cette circonstance qu'il convient d'at buer la différence entre le nombre donné par l'observat et celui fourni par le calcul, qui serait 13,0, en admet que $SiO, C^{10}H^{11}O$ représente un volume de vapeur.

Je n'ai pas réussi à préparer les silicates amyliques respondant au bisilicate et au quadrisilicate éthylique

une température peu supérieure à celle où distille le silicate neutre, la liqueur brunit, et donne à la distillation des produits également colorés. Je n'ai pas poussé plus loin mes recherches à ce sujet.

J'ai essayé aussi la réaction de l'esprit-de-bois sur le chlorure de silicium : les circonstances de l'expérience ont été les mêmes qu'avec l'alcool du vin et l'huile de pommes de terre ; seulement la liqueur s'est fortement colorée en brun, et les produits de la distillation étaient constamment noirs et fétides, bien que j'aie apporté tous mes soins à la purification de l'esprit-de-bois. Je n'ai pas donné suite à ces expériences.

Hydrate silicique.

Les éthers siliciques éprouvent, par le contact de l'eau, la même décomposition que la plupart des autres éthers composés; de l'alcool se régénère, et la silice est mise en liberté. Cette décomposition s'opère assez rapidement pour le protosilicate éthylique, plus lentement pour le bisilicate, et très-difficilement pour l'éther silicique amylique. Elle fournit, dans tous les cas, de la silice gélatineuse semblable, par son aspect, à celle que donne la décomposition des silicates par les acides; mais si on laisse simplement l'éther en contact prolongé avec une atmosphère humide, on le voit, au bout d'un certain temps, variable pour chaque espèce d'éther silicique, se solidifier en une masse transparente. Celle-ci est très-tendre et très-fragile dans les premiers temps qui suivent la solidification, mais non à l'état gélatineux. Sous les doigts, elle s'écrase facilement, en donnant une poussière blanche. Elle se contracte de plus en plus sous l'influence de l'air humide, et finit par donner, au bout de deux à trois mois, un produit transparent, sans traces de cristallisation, mais ayant l'éclat et la cassure vitreuse du quartz hyalin; en même temps, cette substance devient dure et susceptible de rayer le verre, bien qu'avec difficulté : sa densité est de 1,77.

Quand on opère sur du protosilicate éthylique, on remarque que son volume diminue considérablement dans les premiers jours de son exposition à l'air humide, avant que la solidification ait lieu. Il commence par se transformer en bisilicate : la diminution de volume n'a pas lieu par suite de l'évaporation de l'éther silicique, et il est facile de s'en assurer. Pour cela, on place du protosilicate éthylique dans un petit flacon à fond plat, à ouverture étroite, et l'on dispose celui-ci, resté ouvert, dans un verre dont le fond est recouvert d'une légère couche d'eau, puis on recouvre le verre d'une plaque enduite de suif pour intercepter la communication avec l'air extérieur. On voit d'abord le volume du liquide diminuer de près de moitié sans dépôt de matière solide, puis, en très-peu de temps, la liqueur se prend en masse. Si l'on enlève la plaque qui recouvre le vase après que la solidification a eu lieu, et qu'on examine l'eau qui recouvre le fond du verre, on n'y trouve pas une trace de silice, mais seulement de l'alcool produit par la décomposition de l'éther. On peut en conclure que les vapeurs d'éther silicique ne sortent pas du petit flacon, sans doute parce que la vapeur d'eau reste toujours en excès dans l'atmosphère qui recouvre l'éther.

La solidification a lieu bien avant la décomposition de la totalité de l'éther silicique. Le flacon qui renferme la silice exhale l'odeur alcoolique longtemps après la formation du dépôt, et pendant tout ce temps la contraction de la matière se continue et sa dureté augmente. Pendant toute cette période, il faut toucher le moins possible aux plaquettes siliceuses qui sont au fond des vases; elles sont alors extrêmement fragiles et se fendillent facilement. Il arrive même souvent qu'on ne peut pas éviter le fendillement en deux ou trois morceaux des disques siliceux qui se forment au fond des flacons à expériences.

J'ai suivi, du reste, toutes les phases de l'expérience avec la balance. Une quantité d'éther silicique pesant $4^{gr},935$, et contenue dans un petit flacon, ayant été exposée à l'air

humide, voici l'indication des pertes de poids qu'elle a éprouvées :

	Poids initial.	Perte par jour.	
	gr	gr	
Le 18 juin	4,935	0,077	
Le 20 juin	4,780		
Le 23 juin	4,170	0,203	
Le 25 juin	3,770	0,200	la mat. est beaucoup moins liquide.
Le 27 juin	3,38	0,195	la matière est solide et transparente.
Le 29 juin	3,10	0,140	légère dépression dans la masse.
Le 4 juillet.....	2,52	0,116	
Le 6 juillet.....	2,36	0,080	le disque s'est fendu en 3 morceaux.
Le 8 juillet.....	2,27	0,045	
Le 10 juillet.....	2,17	0,050	
Le 14 juillet.....	2,10	0,017	
Le 20 juillet.....	2,005	0,008	
Le 31 juillet.....	2,002	0,003	
Le 15 août......	1,995	0,001	
Le 20 août......	1,990	0,001	

A cette époque, le flacon donne encore une odeur alcoolique, et le mouvement moléculaire n'est pas terminé. La silice obtenue est loin d'avoir atteint son maximum de dureté et la cohésion qu'elle aura plus tard.

La substance diaphane, obtenue comme je viens de l'indiquer, paraît être un hydrate qui contient deux fois plus d'oxygène dans la silice que dans l'eau, et qui correspondrait par conséquent au bisilicate éthylique. J'y ai trouvé :

		Moyenne.
Eau..................	21,8	19,8
Silice.................	78,2	40,6

$(SiO)^2HO$.

L'hydrate silicique ne se forme qu'après la transformation du protosilicate en bisilicate, et sa composition est analogue à celle de ce dernier.

Par la calcination, la matière se fendille et perd toute sa cohésion en se changeant en silice anhydre; laissée en digestion dans de l'acide sulfurique concentré, elle perd également son eau et sa transparence : elle se dissout lentement dans les alcalis.

Je continue mes recherches sur cette substance, et vais étudier de plus près toutes les circonstances de sa production. La forte contraction qu'elle éprouve depuis le moment de la solidification jusqu'à ce qu'elle ait atteint son état d'équilibre, contraction qui va, dans le cas de l'éther silicique amylique, jusqu'aux $\frac{9}{10}$ du volume primitif, est un phénomène moléculaire d'un grand intérêt. J'ai l'espoir d'arriver à obtenir l'hydrate silicique en masses diaphanes assez volumineuses pour qu'on puisse étudier facilement et, peut-être, utiliser ses propriétés optiques.

Les propriétés physiques de l'hydrate silicique, sa composition chimique, le rapprochent de la variété de quartz connue sous le nom de *quartz résinite*. Les *hyalites* qui appartiennent à cette variété sont transparentes, n'ont pas une grande cohésion et ne possèdent comme l'hydrate silicique, ni double réfraction, ni pouvoir rotatoire.

De légers changements dans la nature du liquide éthéré amènent des modifications remarquables dans les propriétés physiques de l'hydrate silicique. Un petit flacon contenant de l'éther silicique avait été bouché par mégarde avec un bouchon de liége qui avait servi à un flacon de créosote; en soumettant le liquide à l'action de l'air humide, il s'est solidifié; mais la silice, au lieu d'être diaphane comme à l'ordinaire, avait l'aspect corné et la translucidité de la calcédoine. Des traces de créosote absorbées par l'éther ont suffi pour modifier à ce point les propriétés physiques de l'hydrate obtenu.

Hydrophane.

En exposant à l'air humide le produit encore fortement acide qu'on obtient à la distillation entre 100 et 160 degrés dans la préparation du silicate éthylique, on a une masse siliceuse, transparente d'abord et d'une teinte jaune, qui finit par devenir tout à fait opaque après quelques mois d'exposition à l'air, en exhalant, pen-

dant tout ce temps, l'odeur de l'acide chlorhydrique. Cette substance est une véritable *hydrophane*. Elle happe fortement à la langue. Mise dans l'eau, elle devient presque instantanément diaphane, pour redevenir opaque par son exposition à l'air.

Il suffit que l'éther silicique retienne un peu de chlorure de silicium pour que la silice qu'il fournit perde sa transparence par une longue exposition à l'air; dans ce cas, le produit est hydrophane. Quand l'éther est très-peu acide, la silice n'est pas complétement opaque; elle a la demi-transparence et même la couleur rougeâtre par transmission de certaines opales. L'eau lui rend aussi sa transparence.

On peut, du reste, obtenir de la silice agrégée sans passer par l'éther silicique; il suffit de verser du chlorure de silicium dans de l'alcool en excès, et de laisser le liquide à l'air humide : il se solidifie en une masse transparente qui exhale pendant plusieurs mois une odeur fortement acide. Le produit finit par devenir opalin, mais il reprend sa transparence dans l'eau.

En introduisant, soit dans l'éther silicique, soit dans la dissolution alcoolique du chlorure de silicium, des matières colorantes solubles dans l'alcool, on obtient de la silice colorée de teintes très-variées et souvent très-belles. Une dissolution alcoolique de chlorure de cuivre donne à la silice une belle teinte d'un vert émeraude, sans lui faire perdre sa transparence. Le chlorure de cobalt donne une teinte rose; le chlorure d'or, une belle couleur d'un jaune topaze. On colore également la silice avec des extraits alcooliques de matières colorantes végétales. J'ai obtenu de belles teintes d'un rouge grenat avec la solution de campêche. Je continue ces expériences.

On me permettra de présenter, en terminant ce Mémoire, quelques considérations générales sur les résultats auxquels je suis parvenu.

Une première conséquence qu'il est permis d'en tirer, c'est la confirmation de l'important résultat déduit par M. Berzelius, de ses beaux travaux sur la constitution des silicates naturels, savoir, le caractère acide de la silice. Les éthers siliciques sont entièrement comparables, par leurs propriétés, aux éthers qu'on a pu former jusqu'à présent, soit avec les acides organiques, soit avec les acides minéraux. Leur existence est, je crois, la preuve la moins contestable qu'on puisse apporter à l'appui du rôle acide de la silice dans ses combinaisons.

L'existence de divers éthers siliciques offrant tous les mêmes caractères de neutralité est un fait unique, jusqu'à présent, dans l'histoire des éthers composés. On ne connaît pas encore de véritables éthers composés à divers degrés de saturation, et il n'est pas même nécessaire de rappeler que les acides viniques n'ont aucune analogie avec les composés dont je me suis occupé dans ce travail. Il sera bien intéressant de rechercher si la silice se trouve au même état moléculaire dans les trois silicates éthyliques, ou si ces variations dans la capacité de saturation n'auraient pas quelque analogie avec celles que présente l'acide phosphorique dans ses combinaisons avec les bases fixes. Je suis porté à admettre cette dernière opinion, et à penser que ces diverses capacités de saturation de l'acide silicique correspondent aux modifications qu'on a constatées depuis longtemps dans ses propriétés chimiques. La silice, soluble dans l'acide chlorhydrique quand elle est à l'état gélatineux, devient insoluble dans cet acide par la dessiccation, et la silice gélatineuse, desséchée et calcinée, qui est insoluble dans les acides, se dissout encore très-facilement dans les alcalis et les carbonates alcalins, tandis que le quartz ne se dissout ni dans les acides ni dans les alcalis liquides. Voilà trois états bien distincts de l'acide silicique, et il est à remarquer que ces différences d'action des réactifs ne tiennent pas à la cohésion des parties; car la silice qui provient de la combus-

tion de l'éther silicique, et qui est en poudre tout à fait impalpable, est aussi insoluble dans les alcalis que le quartz.

Au reste, il n'est pas extraordinaire de voir la silice se combiner en plusieurs proportions différentes avec le même éther, quand on examine la composition si variée des silicates naturels ; les éthers siliciques ont une composition analogue à celle de deux des minéraux les plus répandus, le péridot et le pyroxène.

J'ai adopté, pour représenter la silice, la formule

$$SiO,$$

qui est celle qu'un illustre chimiste, M. Dumas, avait proposée, d'après la densité de vapeur du chlorure de silicium. Cette formule permet de représenter simplement la composition des éthers siliciques, et je crois qu'elle mérite la préférence sur la formule

$$SiO^3$$

qui a été assez généralement adoptée, d'après l'autorité de M. Berzelius. Pour établir cet équivalent de la silice, l'illustre chimiste suédois s'est surtout appuyé sur la composition du feldspath orthose, qu'il a représentée par la notation

$$\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3$$

et sur l'analogie qu'il a trouvée entre cette formule et celle des aluns; mais il faut remarquer que l'orthose et l'alun n'ont pas la même forme, et que l'acide sulfurique et la silice s'éloignent l'un de l'autre par tout l'ensemble de leurs propriétés, par la nature et la forme de leurs combinaisons. Le rapprochement présenté par M. Berzelius ne me paraît pas suffisant pour qu'on puisse admettre définitivement SiO^3 pour l'équivalent de la silice. La formule

$$SiO^2$$

a été admise par quelques minéralogistes allemands, notamment par M. Gmelin, qui a calculé, d'après elle, la composition des silicates naturels. Tout récemment, M. Ca-

hours a également proposé cette formule pour la silice, en s'appuyant principalement sur ce que, dans ce cas, les équivalents du chlorure de silicium et du protosilicate éthylique représenteraient chacun deux volumes, ce qui rentrerait dans les règles ordinaires. Avec cette notation, les formules des éthers siliciques seraient également très-simples : l'acide silicique aurait la même composition que les acides titanique et stannique; mais il faut remarquer que ces deux derniers, isomorphes entre eux, ont une forme incompatible avec celle du quartz, et que, du reste, il n'y a pas d'analogie bien positive entre eux et l'acide silicique. L'existence des acides stannique et titanique, dont la formule est clairement établie, me paraît plutôt une objection qu'un appui à l'opinion que je viens de rapporter.

La formule que j'ai admise pour la silice peut aussi bien, et peut-être mieux qu'aucune autre, servir à représenter la composition des combinaisons naturelles ou artificielles du silicium. On en jugera par le tableau suivant, où j'ai indiqué les formules des composés les plus importants et les plus répandus du silicium, en les rapportant successivement aux formules

$$SiO, \quad SiO^2, \quad SiO^3.$$

En écrivant les formules des silicates à plusieurs bases, je me suis contenté de placer, les uns à côté des autres, l'acide et les bases, sans chercher à faire la répartition de la silice entre les diverses bases. Il est possible que ces minéraux, si variés, aient une constitution analogue à celle des sels doubles; mais dans l'état actuel de la science, nous n'avons aucun moyen d'établir, avec quelque probabilité, les formules des silicates simples qui entrent dans la combinaison, et il me semble qu'il vaut beaucoup mieux s'abstenir, dans ce cas, de donner une formule définitive. Je ne crois pas que, dans tous les silicates complexes, on ait jamais pu isoler de la combinaison un des silicates simples, sans que l'autre se soit décomposé en même temps.

	FORMULES EN ADMETTANT POUR LA SILICE		
	SiO.	SiO^2.	SiO^3.
Chlorure de silicium	$SiCl = 1$ vol.	$SiCl^2 = 2$ vol.	$SiCl^3 = 3$ vol.
Fluorure de silicium	$SiFl$.	$SiFl^2$	$SiFl^3$.
Acide hydrofluosilicique	$FlH + 2SiFl$.	$FlH + SiFl^2$.	$3FlH + 2SiFl^3$.
Fluorure double de silicium et de potassium	$FlK + 2SiFl$.	$FlK + SiFl^2$.	$3FlK + 2SiFl^3$.
Hydrate silicique	$(SiO)^2HO$.	SiO^2HO.	$(SiO^3)^2 3HO$.
Péridot	$SiO(MgO, FeO)$.	$SiO^2(MgO, FeO)^2$.	$SiO^3(MgO, FeO)^3$.
Talc	$(SiO)^2 MgO$ (Marignac).	$SiO^2\ MgO$.	$(SiO^3)^2 (MgO)^3$.
Pyroxène	$(SiO)^2(MgO, CaO, FeO)$.	$SiO^2(MgO, CaO, FeO)$.	$(SiO^3)^2(MgO, CaO, FeO)^3$.
Manganèse silicaté	$(SiO)^2 MnO$.	$SiO^2\ MnO$.	$(SiO^3)^2 3MnO$.
Zinc silicaté	$SiOZnO$.	$SiO^2 2ZnO$.	$SiO^3\ 3ZnO$.
Dioptase	$(SiO)^2CuO, 3HO$	$SiO^2CuO3HO$.	$(SiO^3)^2 3CaO9HO$.
Kaolin	$(SiO)^3 Al^2O^3$.	$(SiO^2)^3(Al^2O^3)^2$.	SiO^3, Al^2O^3.
Protosilicate éthylique	$SiOC^4H^5O = 1$ vol.	$(SiO)^2(C^4H^5O)^2 = 2$ vol.	$SiO^3\ (C^4H^5O)^3 = 3$ vol.
Bisilicate éthylique	$(SiO)^2C^4H^5O$.	$SiO^2\ C^4H^5O$.	$(SiO^3)^2(C^4H^5O)^3$.
Quadrisilicate	$(SiO)^4C^4H^5O$.	$(SiO^2)^2\ C^4H^5O$.	$(SiO^3)^4 + (C^4H^5O)^3$.
Orthose	$(SiO)^{12} Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^6 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^4 Al^2O^3KO$.
Labrador	$(SiO)^6\ Al^2O^3(CaO, NaO)$.	$(SiO^2)^3Al^2O^3(CaO, NaO)$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3(CaO, NaO)$.
Oligoklas	$(SiO)^9\ Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^9(Al^2O^3)^2(KO)^2$.	$(SiO^3)^3 Al^2O^3KO$.
Ryacolithe	$(SiO)^6\ Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^3 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^2 Al^2O^3KO$.
Amphigène	$(SiO)^8\ Al^2O^3KO$.	$(SiO^2)^4 Al^2O^3KO$.	$(SiO^3)^8(Al^2O^3)^3(KO)^3$.
Grenat	$(SiO)^6\ Al^2O^3(CaO)^3$.	$(SiO^2)^3Al^2O^3(CaO)^3$.	$(SiO^3)^2\ Al^2O^3(CaO)^3$.
Stilbite	$(SiO)^{12}Al^2O^3\ CaO, 6HO$.	$(SiO^2)^6Al^2O^3CaO6HO$.	$(SiO^3)^4\ Al^2O^3CaO, 6HO$.
Chabasie	$(SiO)^8\ Al^2O^3\ CaO, 5HO$.	$(SiO^2)^4 Al^2O^3CaO5HO$.	$(SiO^3)^8(Al^2O^3)^3(CaO)^3, 15HO$.
Herschelite	$(SiO)^8Al^2O^3NaO, 5HO$ (Damour).	$(SiO^2)^4Al^2O^3NaO5HO$.	$(SiO^3)^8(Al^2O^3)^3(NaO)^3, 15HO$.
Analcime	$(SiO)^8Al^2O^3NaO2HO$.	$(SiO^2)^4Al^2O^3NaO2HO$.	$(SiO^3)^8(Al^2O^3)^3(NaO)^3, 6HO$.
Prehnite	$(SiO)^6Al^2O^3(CaO)^2HO$.	$(SiO^2)^3Al^2O^3(CaO)^2HO$.	$(SiO^3)^2Al^2O^3(CaO)^2HO$.
Amphibole	$(SiO)^2(MgO)^3CaO$.	$(SiO^2)^9(MgO)^6(CaO)^2$.	$(SiO^3)^3(MgO)^3\ CaO$.
Sphène	$(SiO)^2TiO^2\ CaO$.	$(SiO^2)\ TiO^2\ CaO$.	$(SiO^3)^2(TiO^2)^3(CaO)^3$.

Je borne là les indications de formules. On pourra remarquer que, dans un grand nombre de cas, l'adoption de la formule

$$SiO^3$$

pour la silice conduit à des formules plus compliquées et à des équivalents trois fois plus lourds que quand on prend SiO pour représenter la silice. Je citerai, entre autres, l'acide hydrofluosilicique, l'hydrate silicique, tous les éthers siliciques, le pyroxène, le péridot, le sphène, et, parmi les silicates alumineux, l'amphigène, l'analcime, la chabasie; l'équivalent de tous ces composés devient trois fois plus léger quand on admet SiO pour représenter la silice. Il est vrai que, pour toutes les espèces de la famille des feldspaths, la formule

$$SiO^3$$

permet d'introduire un moindre nombre d'équivalents de silice dans la combinaison, sans diminuer cependant l'équivalent du minéral. Quant à la formule

$$SiO^2,$$

elle s'applique bien au plus grand nombre des cas; elle force de doubler l'équivalent du composé dans un certain nombre d'autres.

En terminant ce travail, je ferai remarquer que la composition des éthers siliciques n'offre aucune ressemblance avec celle des éthers boriques examinés dans la première partie de ce Mémoire, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre des analogies qui existent entre le bore et le silicium. J'étudie en ce moment, de concert avec M. Bouquet, la réaction du chlorure de bore sur les divers alcools; elle est tout à fait comparable à celle du chlorure de silicium. Les résultats de ces recherches seront bientôt publiés et montreront que l'acide borique peut, comme la silice, former des éthers composés à divers degrés de saturation.

MÉMOIRE

Sur la cohésion des liquides, et sur leur adhérence aux corps solides;

Par M. F. DONNY,

Préparateur de Chimie à l'Université de Gand.

Pendant que je faisais construire la machine pneumatique de mon invention, qui a figuré à l'exposition de l'industrie nationale de 1841, je voulus rendre appréciables à la vue les tensions extrêmement faibles que conserve encore l'air du récipient, lorsque la raréfaction en est poussée assez loin pour que le manomètre ordinaire à mercure indique un vide parfait. Je crus pouvoir atteindre mon but en me servant d'un manomètre à acide sulfurique, comme on l'avait déjà fait pour d'autres machines pneumatiques perfectionnées. M. Braga, opticien à Gand, m'en construisit un qui me parut très-propre à remplir mes vues.

Je n'obtins, d'abord, que des résultats très-imparfaits, à cause des bulles d'air qui se dégageaient dans la branche fermée de l'instrument, et qui, par la pression qu'elles y exerçaient, devaient naturellement vicier toutes les indications manométriques. Pour écarter cette cause d'erreur, il fallait enlever à l'acide tout l'air qui pouvait s'y trouver. Je parvins à l'en purger; mais dès ce moment, le manomètre à acide sulfurique cessa de fournir aucune indication, même dans un vide sensiblement parfait, tel que je l'obtenais au moyen de ma machine. En d'autres termes, le liquide continua à occuper toute la capacité de la branche fermée comme si le vide n'avait pas été fait, et cela bien qu'on donnât à la machine de fortes secousses.

La *fig.* 1, *Pl. I*, représente le manomètre dans cet état, mais placé dans un milieu dont la tension faisait encore

équilibre à une colonne de 5 millimètres de mercure (37 millimètres d'acide sulfurique). Le poids de la colonne liquide AP de la branche fermée se trouvait contre-balancé par celui de la colonne BP de l'autre branche. La colonne liquide AN, ayant une hauteur de 37 millimètres, était soutenue par la tension du milieu environnant. Mais quelle pouvait être la cause qui tenait en suspension, au-dessus du niveau normal NN (1), la colonne d'acide NH, qui avait une hauteur de 133 millimètres environ?

Je ne voyais d'autre moyen d'expliquer le phénomène, que de l'attribuer à l'adhérence de l'acide sulfurique au tube et à la cohésion de ses molécules entre elles. Mais j'eus de la peine à m'arrêter à cette explication, parce qu'elle contrariait les idées reçues, d'après lesquelles l'attraction dont il s'agit ne saurait, à beaucoup près, produire des effets aussi marquants.

Avant de fixer mon opinion, j'éprouvai le besoin d'examiner les choses de plus près. Je fis quelques recherches, qui me donnèrent la conviction, que nous avions eu jusqu'ici des idées peu exactes sur cette partie de la physique, et que les forces de cohésion et d'adhérence étaient de beaucoup plus considérables que plusieurs auteurs ne l'ont pensé.

On est assez généralement d'opinion que la cohésion des liquides n'est qu'une force presque insignifiante, et cela provient de ce que l'on croit pouvoir la mesurer par le faible effort qu'il faut employer pour détacher un disque de la surface d'un liquide qui le mouille parfaitement.

Pour que cette manière de voir pût être admise comme exacte, il faudrait que la rupture de la colonne liquide soulevée par le mouvement ascensionnel du disque eût lieu simultanément dans tous les points d'une section transver-

(1) Dans la suite je continuerai à désigner par NN ce que j'appelle ici le *niveau normal*.

sale, c'est-à-dire d'une manière analogue à ce qui arrive lors de la rupture d'un corps solide; mais ce n'est pas du tout ainsi que le phénomène se passe. J'en ai acquis la certitude par des observations faites avec soin, qui m'ont permis de suivre ce phénomène dans ses différentes phases.

L'instrument dont j'ai fait usage pour les observations dont il s'agit se composait d'un disque de verre à glace soutenu par trois vis de rappel, au moyen desquelles je lui donnais une position parfaitement horizontale; sous le disque se trouvait un vase rempli d'eau, supporté lui-même par une vis, qui me permettait de l'élever ou de l'abaisser graduellement. Dans cette expérience, c'était donc le liquide qui s'abaissait et le disque qui demeurait fixe, tandis que le contraire a lieu dans le procédé ordinairement employé; mais il est évident que, lorsqu'il ne s'agit que des modifications qu'éprouve la colonne liquide, il est indifférent que le niveau du liquide s'éloigne du disque ou que le disque s'éloigne du niveau du liquide.

Au moyen du procédé que je viens de décrire, il m'était facile d'arrêter l'expérience à un instant quelconque, pour en observer la marche à loisir.

Cela posé, voici ce que j'ai observé :

D'abord, la colonne suspendue au disque se rétrécit à mesure que sa hauteur augmente; mais tant que cette hauteur n'a pas atteint une certaine limite, la partie supérieure de la colonne occupe la totalité de la surface inférieure du disque, *fig.* 2.

Au moment où l'on dépasse la limite dont je viens de parler, la colonne liquide commence à se rétrécir dans sa totalité, de manière que sa partie supérieure n'occupe plus qu'une portion de la surface du disque, *fig.* 3. Cette portion se rétrécit de plus en plus en même temps que le reste de la colonne, à mesure que celle-ci continue à s'étendre en hauteur. Lorsqu'on opère très-lentement, on peut réduire cette portion à un très-petit espace, *fig.* 4.

Enfin, il arrive un moment où la partie la plus mince

de la colonne se rétrécit spontanément (sans que l'on abaisse davantage le niveau du liquide), jusqu'à ce que réduite à un très-petit diamètre, elle se divise d'elle-même, et amène ainsi la rupture de la colonne, dont une partie remonte vers le disque tandis que l'autre retombe au niveau de la masse.

D'après ce qui précède, on voit que la manière dont s'effectue la rupture d'une colonne liquide n'a aucune analogie avec celle dont s'effectue la rupture d'un cylindre solide. Par conséquent, la force nécessaire pour amener la division de la colonne liquide ne mesure nullement celle qui unit deux sections transversales consécutives de cette colonne. Ainsi, l'expérience connue, qui consiste à suspendre à l'un des plateaux d'une balance un disque que l'on amène en contact avec la surface d'un liquide, tandis que l'on met des poids dans l'autre plateau jusqu'à ce que le disque se détache, ne peut donc évidemment servir à la détermination de la cohésion des liquides.

Laplace, qui s'est occupé d'une manière spéciale de l'expérience du disque, ne paraît pas l'avoir envisagée sous le point de vue de la cohésion. Il arrive à déterminer le poids qui doit détacher le disque, par des considérations qui se rattachent uniquement aux faits de capillarité, et il ne s'occupe aucunement de la manière dont s'effectue la division du liquide.

Dans ce Mémoire, je me bornerai à peu près au récit raisonné des principaux faits que j'ai observés jusqu'ici. J'avais l'intention de pousser mes recherches plus loin et de me livrer à un travail plus étendu sur la cohésion et l'adhérence; mais j'ai dû y renoncer, quant à présent, parce que d'autres occupations absorbent tous mes moments. J'espère, néanmoins, pouvoir m'occuper un peu plus tard de ce travail, et, dans ce cas, je m'empresserai d'en communiquer les résultats. Si, entre temps, quelque autre personne, guidée par mes premières expériences, devait l'entreprendre, il me resterait la satisfaction de lui avoir

fourni des notions nouvelles sur ce point intéressant de la science.

Je passe maintenant à la description de mes expériences, que je classerai dans l'ordre où je les ai faites.

COHÉSION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Première expérience. — Cette expérience a été faite sur l'acide sulfurique concentré.

Elle m'a prouvé que la cohésion des molécules de cet acide et l'adhérence qu'elles contractent avec le verre sont des forces assez considérables pour soutenir une colonne d'acide de $1^m,25$ de hauteur; et tout me porte à croire que je suis loin d'être arrivé à la dernière limite de l'attraction moléculaire de ce liquide.

L'instrument que je me suis fabriqué pour cette première expérience n'était autre chose qu'un grand manomètre en U, *fig.* 5, dont chaque branche avait $1^m,30$ de longueur. La branche fermée avait un diamètre de 1 centimètre; l'autre, une ouverture moindre de moitié. Ce tube était plié de manière à pouvoir s'introduire totalement dans un cylindre de verre disposé de façon à s'adapter à la machine pneumatique, en guise de récipient. La branche fermée était totalement remplie d'acide sulfurique, que j'avais purgé d'air par un procédé que j'indiquerai plus bas. Cet acide ne s'élevait, dans la branche ouverte, que jusqu'à la hauteur de 45 millimètres; de sorte qu'il y avait, entre les deux colonnes de liquide, une différence de hauteur de $1^m,255$.

En cet état, l'instrument a été placé, avec le cylindre, sur ma machine pneumatique, au moyen de laquelle j'ai opéré un vide sensiblement parfait. De cette manière, la pression exercée par l'air raréfié sur l'acide contenu dans la branche ouverte n'excédait certainement pas celle d'une colonne de 5 millimètres d'acide; néanmoins, le liquide continua à occuper, sans se rompre, toute la capacité de la branche fermée, et le tout resta indéfiniment dans

cet état, bien qu'on imprimât à la machine des secousses assez fortes.

Je n'ignore pas que des faits analogues ont déjà été observés. Il est bien connu des fabricants de baromètres que, lorsqu'après avoir fait bouillir le mercure dans un de ces instruments, on redresse celui-ci lentement et sans secousses, il arrive parfois que le mercure se tient totalement suspendu et ne descend à son niveau relatif au poids de l'atmosphère qu'en secouant le baromètre; mais personne n'a cherché à remonter à la cause de ce phénomène et n'en a déduit de conséquences; seulement je trouve dans le travail de Laplace sur l'action capillaire un passage d'où il semble résulter que l'auteur a du moins entrevu une relation entre cette suspension du mercure et la cohésion. Ce passage est le suivant :

« .....En partant de ce principe, je détermine l'action » d'une masse fluide, terminée par une portion de surface » sphérique concave ou convexe, sur une colonne fluide » intérieure renfermée dans un canal infiniment étroit, » dirigé vers le centre de cette surface... ; son expression » analytique est composée de deux termes : le premier, » beaucoup plus grand que le second, exprime l'action de » la masse terminée par une surface plane; et je pense » que de ce terme dépendent *la suspension du mercure* » *dans un tube de baromètre à une hauteur deux ou* » *trois fois plus grande que celle qui est due à la pres-* » *sion de l'atmosphère,* le pouvoir réfringent des corps » diaphanes, *la cohésion,* et généralement les affinités » chimiques... (1). »

Reprenons maintenant notre expérience.

Lorsque l'acide du manomètre contient encore une quantité appréciable d'air, les choses se passent bien différemment : la présence de cet air se manifeste de la manière que je vais expliquer, et au bout d'un temps plus ou moins

(1) *Mécanique céleste,* supplément au Xe livre, page 3.

court, suivant que la quantité en est plus ou moins considérable.

Si l'acide contient beaucoup de gaz, il se forme dans ce liquide, quand l'air du récipient commence à se raréfier, un grand nombre de petites bulles qui montent jusqu'à la partie supérieure de la branche fermée de l'instrument, et la colonne de liquide commence à descendre avant que la raréfaction soit poussée assez loin pour que la tension de l'air du récipient ne fasse plus équilibre au poids de cette colonne.

Si l'acide contient une quantité d'air plus petite, ce gaz ne se fait apercevoir que plus tard. Sa présence se manifeste par l'apparition d'une bulle qui détermine la rupture de la colonne liquide; rupture que j'expliquerai dans un instant. Tout l'acide situé sous le point de rupture tombe avec une grande vitesse, puis le liquide supérieur à ce point descend à son tour, mais d'une manière moins rapide. Dans cette descente, il ne conserve pas la forme d'une colonne, mais s'écoule le long des parois du tube en commençant par les molécules les plus rapprochées du point de rupture; de sorte que la partie du liquide qui se trouve au haut de l'instrument est la dernière à descendre.

Lorsqu'on veut purger le manomètre de l'air qui a produit le phénomène que je viens de décrire, il faut expulser le gaz qui s'est réuni au haut du tube fermé au moment de la descente du liquide. Pour y parvenir, on rétablit la communication entre le récipient et l'air extérieur, dont la pression fait aussitôt monter l'acide jusqu'au haut de la branche fermée, où le gaz, cause de la rupture, se montre sous la forme d'une petite bulle. On prend ensuite le manomètre en main, et l'on en fait sortir cette bulle, en le renversant avec précaution. Cela fait, on recommence toute l'opération autant de fois qu'il le faut pour que l'acide soit suffisamment purgé d'air.

A mesure que la purification avance, l'apparition des

bulles se fait attendre de plus en plus longtemps, et finit par cesser entièrement : dès lors la colonne reste indéfiniment suspendue.

Cette opération demande huit à dix jours de soins et une bonne machine pneumatique, qui puisse à la fois pousser le vide fort loin et le maintenir dans cet état pendant des journées entières. Ma pompe (celle dont j'ai parlé page 167) remplit parfaitement ces conditions.

Voici comment on peut s'expliquer que la présence d'une bulle d'air détermine la rupture de la colonne liquide.

Soit T, *fig.* 6, une représentation agrandie d'une portion du tube manométrique placé dans le vide.

A, l'acide sulfurique qu'elle contient.

NN, le niveau normal (voir la note de la page 168).

B, une bulle d'air placée à quelque distance au-dessus de ce niveau normal.

A′A′, la colonne liquide située sous cette bulle.

La colonne A′A′ n'est supérieurement en communication avec rien qui puisse la retenir, soit par adhérence, soit par cohésion. Pour obéir à l'attraction terrestre, il ne lui reste que deux résistances à surmonter.

La première de ces résistances est celle qui résulte du frottement de la colonne A′A′ contre le liquide dont elle est entourée. Cette première résistance ne saurait, d'après sa nature, empêcher la colonne de descendre : elle ne peut que rendre sa chute moins rapide.

La seconde de ces résistances résulte d'une action capillaire due à la forme concave de l'extrémité supérieure de la colonne dont il s'agit. On conçoit, en effet, que rien n'empêche de comparer A′A′ à une colonne liquide contenue dans un tube capillaire, et l'on voit alors que l'influence de cette capillarité doit diminuer d'intensité à mesure que le diamètre de la colonne A′A′ s'agrandit. Lorsque ce diamètre a acquis une certaine valeur, l'influence dont il s'agit est assez faible pour que l'on puisse en faire abs-

traction ; et par conséquent, dans ce dernier cas, la colonne A'A' doit descendre et amener ainsi la division du liquide renfermé dans le tube manométrique.

Quand la bulle est très-petite, l'influence capillaire est plus sensible ; elle empêche la colonne A'A' de descendre, si la hauteur de celle-ci ne dépasse pas la limite de la suspension capillaire; mais lorsque cette limite est dépassée, la colonne cesse d'être soutenue et doit nécessairement descendre, en produisant, comme dans le cas précédent, la séparation du liquide renfermé dans le tube.

D'après ce qui précède, on conçoit que les phénomènes devront présenter quelque différence selon le point où se fait l'apparition primitive de la bulle : si ce point est au-dessus de la limite dont nous venons de parler, la séparation du liquide devra se faire immédiatement; si, au contraire, ce point est au-dessous de cette même limite, la séparation ne pourra avoir lieu que lorsque la bulle, en s'élevant dans le liquide, aura dépassé la limite en question. Or, c'est précisément ce que j'ai toujours observé.

COHÉSION DE L'EAU.

Deuxième expérience. — L'eau distillée a fait l'objet de ma deuxième expérience.

J'ai pris deux tubes de verre égaux, longs chacun de 1 mètre; j'ai fermé à la lampe l'une de leurs extrémités, et je les ai remplis à moitié d'eau.

Cela fait, j'ai fermé à la lampe l'un de ces tubes, sans lui avoir fait subir aucune opération préalable ; de sorte que la partie de l'instrument qui n'était pas occupée par l'eau contenait de l'air atmosphérique.

Enfin, après avoir purgé d'air le second tube, j'en ai également scellé l'ouverture; de sorte qu'il formait un véritable marteau d'eau. Aussi, lorsqu'on le renversait brusquement, le déplacement du liquide faisait entendre un bruit très-prononcé.

Les choses étant ainsi disposées, j'ai, d'une main, tenu le premier tube (celui qui contenait de l'air) dans une position verticale, et j'ai frappé légèrement sur sa partie supérieure, avec la paume de l'autre main. A chaque secousse, la masse d'eau s'est divisée, et lorsqu'elle a repris sa forme compacte, elle a fait entendre un bruit très-fort et très-aigu : c'était le bruit du marteau d'eau, et par conséquent la division du liquide avait occasionné la formation d'un espace vide.

Les mêmes manœuvres ont été répétées avec le second tube (celui qui avait été purgé d'air); mais les secousses, même plus fortes, que je lui ai imprimées, n'ont pas déterminé la rupture de la masse liquide. Ces résultats m'ont suggéré les réflexions suivantes :

Dans le premier cas, l'eau se trouvait soumise à une pression équivalente à celle de l'atmosphère; mais l'effet de la cohésion était atténué par l'air que ce liquide tenait en dissolution.

Dans le second cas, l'eau ne supportait qu'une pression insignifiante; mais l'air ne contrariait plus les effets de la cohésion.

Dans le premier cas, les secousses imprimées au premier tube ont suffi pour diviser la colonne d'eau. Elles n'avaient, pour ainsi dire, que la seule pression d'une atmosphère à vaincre.

Dans le second cas, les secousses imprimées au second tube n'ont pas amené la division du liquide. Elles n'avaient, pour ainsi dire, à vaincre que la seule cohésion des molécules de l'eau.

La force résultant des secousses s'est donc montrée, d'une part, supérieure à la pression d'une atmosphère, et, d'autre part, inférieure à la résistance opposée par la cohésion.

Il semble permis de conclure de là, que les effets d'attraction produits par la cohésion sont plus grands que les effets de pression exercés par une atmosphère; ou, en

d'autres termes, que la cohésion pourrait tenir en suspension une colonne d'eau de plus de 10 mètres de hauteur.

Ébullition.

Les résultats des expériences précédentes m'inspirèrent l'idée de rechercher si l'absence de l'air dans les liquides, et par suite l'exercice plus libre de leur cohésion, n'aurait pas quelque influence sur leur point d'ébullition. Il était naturel de penser que cette même attraction moléculaire, qui s'opposait à la division des liquides, dont une force mécanique tendait à séparer les molécules, s'opposerait encore à la division de ces corps, lorsqu'à l'effort mécanique on viendrait à substituer l'action répulsive du calorique : je voulus m'assurer s'il en était réellement ainsi.

J'ai fait mes essais sur l'eau et je suis arrivé aux résultats suivants :

Il y a une différence notable entre la marche que suit l'ébullition dans une eau qui contient de l'air ou quelque autre gaz et dans une eau purgée de ces substances aériformes.

Si l'eau contient de l'air, il m'a paru que la cohésion de ses molécules n'exerçait qu'une influence très-minime sur la marche du phénomène, et je pense que, dans cette circonstance, les forces de cohésion et d'adhérence ne se font pas plus remarquer que dans l'expérience du manomètre à acide sulfurique contenant encore de l'air. En effet, dans les circonstances ordinaires, les liquides entrent en ébullition à peu près à la température qu'exigent leurs vapeurs pour faire équilibre à la pression atmosphérique ; d'où l'on peut conclure que la pression atmosphérique est sensiblement la seule force qu'ils ont à vaincre dans leur passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Si, au contraire, l'on chauffe de l'eau, purgée d'air autant que possible (je ne suis jamais parvenu à la purifier

complétement), l'ébullition de ce liquide est singulièrement influencée par la cohésion et l'adhérence. En effet, j'ai réussi à *chauffer de l'eau jusqu'à environ* 135 *degrés centigrades sans qu'il s'y manifestât la moindre trace d'ébullition,* et cela dans des circonstances telles, comme nous le verrons bientôt, que l'eau dont il s'agit n'était soumise à aucune pression.

Lorsqu'un liquide, purgé d'air et chauffé ainsi au delà de son point d'ébullition, vient enfin à se diviser, le dégagement de vapeur est tellement instantané, qu'il ressemble fort à une explosion. J'ai constaté ces deux faits par les expériences suivantes :

Troisième expérience. — J'ai construit, à la lampe, l'instrument représenté par la *fig.* 7. EFCKMB est un tube de verre d'environ 8 millimètres de diamètre, courbé en F, C et K, sous des angles de 100 degrés environ. Son extrémité en E est fermée à la lampe; l'autre, également fermée, se termine par deux boules BB; le tube est intérieurement rempli d'eau jusqu'au point M qui touche à la boule inférieure, et tout l'instrument est purgé d'air par ébullition, c'est-à-dire par un procédé analogue à celui que l'on met en usage pour la construction des marteaux d'eau (1). Il résulte de cette construction que, lors-

(1) Comme dans cette expérience et dans celles qui vont suivre, j'ai eu besoin de marteaux d'eau purgés d'air autant que possible, je les ai construits par un procédé que je crois nouveau et dont voici la description. Après avoir donné à un tube de verre la forme d'un marteau d'eau XBS, *fig.* 8, j'ai fortement chauffé l'extrémité supérieure S et je l'ai étirée rapidement, de manière à la transformer en un tube capillaire SE, long d'à peu près 1 mètre. J'ai ensuite placé à côté de moi, sur une lampe à esprit-de-vin L, une capsule C, contenant de l'eau distillée bouillante, que je tenais à cette température afin qu'elle retînt moins d'air. Ces dispositions prises, j'ai plongé l'extrémité E du tube capillaire dans l'eau bouillante; j'ai chauffé la boule B, opération qui a expulsé une portion de l'air contenu dans l'instrument, et j'ai ensuite laissé refroidir celui-ci, opération qui a fait monter dans la boule B une partie de l'eau bouillante. Par des échauffements et des refroidissements alternatifs, j'ai rempli d'eau toute la ca-

qu'on place l'instrument dans la position représentée par la figure, la direction descendante de la portion CK ne permet pas à l'eau contenue dans cette portion descendante de s'échauffer par courants, lorsqu'on chauffe la partie EFC; l'on peut donc élever considérablement la température de l'eau contenue dans cette partie, sans que la vapeur renfermée dans les boules BB cesse de se maintenir à la température de l'air extérieur et de conserver par con-

---

pacité de l'instrument. Ce résultat obtenu, j'ai enlevé la lampe à esprit-de-vin et j'ai remplacé l'eau de la capsule par du mercure; j'ai ensuite procédé, comme à l'ordinaire, à l'expulsion de l'air, en chauffant tantôt la boule B et tantôt l'extrémité X de l'instrument. Le mercure, tout en permettant la sortie de l'air, et plus tard, celle d'une portion de vapeur d'eau, s'opposait à la rentrée de l'air que, sans cette précaution, la tension extérieure aurait parfois refoulé dans l'appareil. On conçoit qu'au moyen de ces dispositions, il m'était possible de pousser la purification très-loin. Lorsque j'ai jugé qu'elle était suffisante et qu'en outre il ne restait plus dans l'instrument que la quantité d'eau voulue, je l'ai laissée se refroidir à tel point, que le mercure pût s'élever de 4 à 5 décimètres environ, dans le tube capillaire, et j'ai terminé l'opération en chauffant au rouge l'extrémité S du marteau d'eau, extrémité que cette chauffe, jointe à la pression de l'air extérieur, scellait très-promptement, en la séparant du tube capillaire.

Après ces diverses opérations, l'eau contenue dans l'instrument renferme encore une quantité plus ou moins appréciable d'air, dont il faut la purger. A cet effet on tient l'instrument dans une position verticale et on lui imprime des secousses. Dès les premiers instants de cette manœuvre, on remarque des bulles d'air qui montent dans le liquide et qui viennent crever à sa surface. On ne peut regarder l'opération comme terminée que lorsque ces bulles ne se font plus remarquer et lorsque le bruit du marteau d'eau qui se faisait d'abord entendre à chaque secousse cesse de se produire (*voir* deuxième expérience, page 175).

Il importe que les tubes de verre que l'on emploie pour la construction de ces instruments soient très-propres à l'intérieur, afin que l'eau puisse les mouiller complétement et contracter avec eux une adhérence parfaite. Comme les tubes que l'on trouve dans le commerce remplissent rarement cette condition, il est prudent de commencer par les nettoyer avec soin. On y parvient aisément en y faisant chauffer de l'acide sulfurique et les rinçant ensuite parfaitement avec de l'eau distillée. Il est bon de faire cette opération après avoir donné au tube la forme voulue.

Je crois devoir ajouter à cette note, qu'il m'a paru plus difficile d'obtenir un marteau d'eau propre à mes expériences lorsque le diamètre de l'instrument est grand que lorsqu'on travaille sur un tube plus étroit.

séquent une tension extrêmement faible; cette tension, en outre, est elle-même plus que contre-balancée par la pression qu'exerce en sens contraire la colonne CK.

J'ai préparé quatre solutions de chlorure de calcium à différents degrés de concentration et entrant respectivement en ébullition à 113, 121, 128 et 132 degrés centigrades.

L'appareil ci-dessus étant placé dans la position que représente la figure, j'ai plongé son extrémité EFC successivement dans chacune de ces quatre solutions bouillantes.

L'instrument fut tenu pendant trois minutes dans chacun des trois premiers bains, et il ne se manifesta pas la moindre trace d'ébullition, bien que ce temps fût beaucoup plus que suffisant pour échauffer à la température du bain le liquide contenu dans la partie EF, ainsi qu'on le verra par la quatrième expérience.

La température du quatrième bain, qui était de 132 degrés au moment où j'y plongeai l'instrument, s'éleva graduellement pendant la durée de l'opération, parce que la liqueur étant en quantité trop petite, elle se concentrait rapidement par l'évaporation. Au bout de deux minutes et demie, le thermomètre accusait déjà 138 degrés. Quand le bain eut acquis cette température, l'eau contenue dans la partie EFC de l'instrument s'est réduite instantanément en vapeur, et celle-ci a refoulé avec une extrême énergie le reste du liquide jusque dans les boules.

La température du bain ayant varié d'une manière si rapide, il est difficile d'assigner la température qu'avait l'eau au moment de sa vaporisation; mais je pense qu'en l'évaluant à 135 degrés environ, c'est-à-dire à la moyenne entre les deux températures extrêmes du bain, on se tiendra plutôt au-dessous qu'au-dessus de la réalité.

Cette expérience me semble fort curieuse : elle est de nature à démontrer que les forces de cohésion et d'adhé-

rence peuvent jouer un rôle important dans l'ébullition des liquides.

Elle est aussi de nature à jeter quelque lumière sur la valeur de la cohésion de ces corps. On sait, en effet, que dans les circonstances ordinaires, les molécules d'une eau chauffée à 113, à 121, à 128 ou à 135 degrés ne se maintiennent pas à l'état liquide, même sous des pressions respectives de 1 $\frac{1}{2}$, de 2, de 2 $\frac{1}{2}$ ou de 3 atmosphères, tandis que dans la circonstance actuelle, les molécules de l'eau chauffée dans le tube restent à l'état liquide, bien que pour se constituer en vapeur elles n'aient à surmonter que la seule attraction moléculaire.

La force de cohésion, ayant ainsi suffi à elle seule pour empêcher l'ébullition d'une eau chauffée, même à 135 degrés, ne peut-on pas conclure de là que l'effet de cette attraction est supérieur à la pression de 3 atmosphères; ou, en d'autres termes, que la cohésion de l'eau pourrait tenir suspendue une colonne de ce liquide de 30 mètres de hauteur?

Quatrième expérience. — Les faits que je viens de décrire s'étant produits dans un instrument nouveau, et les conséquences que j'en ai tirées pouvant ainsi laisser matière à quelque doute, j'ai voulu rechercher par une expérience directe, si la forme et les dimensions de l'appareil employé dans l'expérience précédente n'avaient pas exercé quelque influence sur le point d'ébullition du liquide qui s'y trouvait renfermé. A cet effet, j'ai construit l'instrument représenté par la *fig.* 9.

En jetant les yeux sur cette figure, on peut s'assurer que la seule différence qui distinguait cet instrument de celui de la *fig.* 7 consistait dans la position un peu différente des boules BB et dans l'addition d'un tube TS, ouvert en S. Ce tube, long d'environ 152 centimètres, était destiné à recevoir du mercure dont la pression verticale, ajoutée à la tension atmosphérique, devait me procurer un moyen

facile de soumettre à une pression voulue le liquide intérieur de l'instrument.

J'ai versé dans la partie EFCKM, de l'eau non purgée d'air, et dans le tube TS, une quantité de mercure jusqu'à une hauteur égale à la moitié de la colonne barométrique; disposition qui soumettait l'air des boules, et par suite, l'eau contenue dans la partie EFCKM, à une pression d'une atmosphère et demie. J'ai plongé alors l'extrémité EFC dans le premier bain de l'expérience précédente, chauffé à + 113 degrés; environ une demi-minute après, l'eau contenue dans la partie EF du tube s'est mise en ébullition, et la vapeur d'eau s'y est promptement substituée à la place de ce liquide.

Après avoir en même temps augmenté la hauteur de la colonne de mercure de manière à produire des pressions de 2, de 2 $\frac{1}{2}$ et de 3 atmosphères, j'ai plongé la partie EFC dans des bains respectivement échauffés à 121, à 128 et à 135 degrés, comme dans les expériences précédentes, et, dans toutes ces épreuves, l'eau renfermée dans la partie EF de l'instrument est également entrée en ébullition après environ une demi-minute.

Cette vaporisation de l'eau non purgée d'air s'est toujours effectuée d'une manière fort paisible, au contraire de ce qui s'est passé dans la troisième expérience, où l'eau purgée d'air s'est vaporisée avec violence et par une espèce d'explosion.

Soubresauts.

Il y a un phénomène bien connu des chimistes, et que l'on peut rapporter au genre d'explosion dont nous venons de parler; c'est celui que l'on désigne sous le nom de soubresauts.

Ce phénomène, qui se produit dans les liquides tenus en ébullition depuis quelque temps, peut s'expliquer de la manière la plus simple, dès qu'on l'attribue à une rupture

soit de la cohésion du liquide chauffé, soit de son adhérence au vase. Par l'effet de l'ébullition, les liquides perdent la majeure partie de l'air qu'ils tenaient en dissolution; par suite, l'attraction moléculaire commence à se manifester d'une manière sensible et permet au liquide de s'échauffer au delà de son point d'ébullition; cette élévation de température détermine l'apparition de nouvelles bulles d'air; alors le liquide se divise brusquement par un soubresaut : il en résulte un grand dégagement de vapeur, et par conséquent un abaissement de température qui rend momentanément le calme au liquide. Bientôt les mêmes causes ramènent les mêmes effets, et le phénomène continue à se reproduire avec une violence croissante.

Pour éviter ces phénomènes incommodes, il suffirait, je pense, de faire passer à travers les liquides qui présentent ces mouvements, un courant très-délié d'une substance aériforme quelconque.

J'ai du moins acquis, par une expérience directe, la certitude qu'un courant d'air atmosphérique peut, dans certains cas, produire cet effet.

EXPLOSIONS.

Cinquième expérience. — Lorsque l'appareil employé dans la troisième expérience est soigneusement purgé d'air, les soubresauts sont tellement violents, que souvent ils brisent l'appareil : j'ai perdu de cette manière plusieurs instruments très-bien construits. Ces accidents me firent songer aux explosions des machines à vapeur. Il ne me semblait pas déraisonnable de croire que la rupture brusque de la cohésion d'une masse liquide fortement chauffée pouvait, dans certaines circonstances, devenir la cause soit principale, soit accessoire, de ces terribles explosions.

La chose était trop importante pour m'en tenir à une simple réflexion théorique. J'essayai d'imiter d'une manière

plus approchée une explosion de chaudière à vapeur, et je ne tardai pas à réussir complétement.

Il s'agissait de placer un instrument dans les conditions où se trouve une semblable machine : il fallait donc chauffer de l'eau dans un vase clos, disposé de manière à pouvoir, au moyen d'une soupape, se débarrasser d'une surabondance de vapeur, si pareille surabondance venait à se produire. Voici comment j'y suis parvenu :

J'ai préparé un tube de verre comme si j'avais voulu en faire un marteau d'eau par le procédé décrit à la note de la page 178, *fig.* 8 ; mais au lieu d'en sceller l'extrémité S, quand la purification de l'eau était poussée aussi loin qu'à l'ordinaire, j'ai continué à chauffer la partie X du tube, laissant l'extrémité capillaire E plongée de quelques centimètres dans le mercure. La petite résistance, qu'opposait à la sortie de la vapeur la pression du mercure, pouvait être assimilée à l'effet d'une soupape de sûreté dans une machine à basse pression. Or, dans ces circonstances, l'action de la chaleur donna naissance à des soubresauts qui devinrent de plus en plus violents : à chaque fois qu'il s'en produisait un, le mercure, très-élevé dans le tube à l'instant qui précédait l'explosion, s'abaissait subitement et donnait passage à la surabondance des vapeurs produites par ce phénomène ; après quoi, il remontait peu à peu dans le tube capillaire. Enfin, au bout de quelque temps, il se produisit une explosion plus forte encore que les soubresauts précédents : la boule B fut brisée, et l'expansion de la vapeur projeta les éclats de verre à une assez grande distance.

Sixième expérience. — Je me rappelais avoir lu quelque part la relation d'une explosion qui s'était produite dans une chaudière à évaporation, par conséquent ouverte par le haut. Bien qu'on ait expliqué le phénomène par des causes étrangères à la cohésion, je pensai que la rupture violente de cette attraction moléculaire était capable d'oc-

casionner à elle seule de semblables accidents. Je tentai donc de reproduire ce genre d'explosion, et le succès répondit encore une fois à mon attente.

Un marteau d'eau, *fig.* 10, aussi complétement purgé d'air que possible par la série d'opérations décrites dans la note de la page 178, fut plongé pendant quelques minutes dans l'eau bouillante, afin que sa partie vide se remplît de vapeur d'une tension équivalente à celle de l'air extérieur ; le tube fut alors coupé en A ; sa partie inférieure fut chauffée rapidement dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, *fig.* 11. Au bout de quelques secondes, il se produisit une explosion violente : l'eau fut projetée en masse hors du tube, et se transforma dans l'air en un nuage de vapeur.

Les deux dernières expériences me semblent démontrer à l'évidence, qu'il peut se produire des explosions uniquement dues à des effets de cohésion ; mais, d'un autre côté, il semble résulter aussi de tous les faits exposés dans ce Mémoire, qu'on n'a pas d'effets semblables à craindre lorsque le liquide chauffé contient une quantité suffisante d'air. Il suit de là, selon moi, que pour prévenir ces sortes d'explosions dans les machines à vapeur, il suffirait très-probablement de faire arriver dans la partie inférieure des chaudières, soit au moyen d'une petite pompe, soit autrement, un courant d'air très-faible et continu (1).

J'ai déjà fait connaître (page 183) un fait bien propre à appuyer cette conjecture : je veux parler de l'emploi d'un courant d'air atmosphérique pour prévenir les soubresauts dans une opération de chimie.

On conçoit cependant que c'est par des expériences directes, faites sur une grande échelle, et non par des raisonnements basés sur quelques faits encore isolés, qu'on peut se former une opinion positive dans une matière aussi importante.

---

(1) Il me semble assez probable que de l'eau fortement aérée, ou de la vapeur d'eau, produirait un effet analogue.

Vues théoriques sur l'évaporation et l'ébullition.

L'ensemble des expériences que je viens de décrire m'a suggéré, sur l'évaporation des liquides et sur leur ébullition, des idées que je crois nouvelles.

Il résulte de ces expériences que, dans une masse liquide, les molécules adhèrent les unes aux autres avec une force qui n'est rien moins que faible.

D'un autre côté, il est bien reconnu que presque tous les liquides ont une tendance considérable à prendre l'état de vapeur, tendance qui se fait principalement remarquer quand on les expose dans le vide.

Ces deux faits, la cohésion puissante des liquides et leur tendance à prendre la forme gazeuse, semblent constituer des propriétés inconciliables, et le second serait de nature à jeter quelques doutes sur le premier, si je ne pouvais rappeler que des corps solides, doués par conséquent d'une puissante cohésion, tels que le camphre, l'iode, la glace, etc., possèdent, comme les liquides, la propriété de se vaporiser à la température ordinaire.

Cette existence simultanée d'une cohésion puissante et d'une tendance à l'évaporation conduit, me semble-t-il, nécessairement à admettre ce principe : que les surfaces qui terminent les corps volatils jouissent d'une propriété particulière, en vertu de laquelle les molécules qui forment ces mêmes surfaces acquièrent une tendance à passer de l'état liquide ou solide à l'état gazeux, bien que, dans l'intérieur du corps, les molécules demeurent soumises à une forte attraction moléculaire.

Ce principe, qui n'est après tout que l'expression des faits que l'observation nous montre, va nous servir à envisager l'ébullition sous un point de vue nouveau.

Dans la théorie généralement adoptée, on admet, en premier lieu, que pour chaque liquide placé dans un même vase, sous une pression déterminée, il existe un point constant d'ébullition; en second lieu, que l'ébullition com-

mence aussitôt que la force élastique de la vapeur qui tend à se produire devient égale à la pression que supporte le liquide.

Or, mes expériences me semblent avoir suffisamment établi que le point d'ébullition n'est constant qu'autant que le liquide renferme une assez grande quantité d'air, et que, si cette quantité d'air est très-petite, le phénomène ne se produit qu'à des températures beaucoup plus élevées qu'à l'ordinaire.

Il est donc inexact de poser comme un fait général qu'un même liquide, sous une pression donnée, entre toujours en ébullition à la même température.

Il est encore inexact de dire que l'ébullition commence nécessairement dès que la tension de la vapeur qui correspond à la température du liquide devient égale à la pression extérieure. En effet, nous avons vu qu'en l'absence d'aucune pression, on pouvait porter un liquide à une température très-élevée avant qu'il entrât en ébullition, pourvu que le liquide ne contînt plus qu'une quantité très-minime d'air.

J'ai d'ailleurs observé que, dans le phénomène de l'ébullition, la production de la vapeur ne s'effectue pas par tous les points de la masse; ce qui devrait avoir lieu, me semble-t-il, si l'explication que l'on donne de l'ébullition était exacte. Le mouvement de vaporisation part de quelques points de cette partie de la surface intérieure du vase qui se trouve voisine de la source de chaleur; points desquels il s'élève des bouillons de vapeur qui se rendent tumultueusement à la superficie du liquide.

Tout ce qui précède nous conduit à cette conséquence remarquable, que la faculté de produire l'ébullition ordinaire ne peut pas être en réalité considérée comme une propriété inhérente aux liquides, puisque ceux-ci ne la présentent que lorsqu'ils contiennent une substance gazeuse

en dissolution, et par conséquent lorsqu'ils ne sont pas à l'état de pureté.

A mesure que l'on débarrasse un liquide des gaz qu'il renferme, l'ébullition devient, comme nous l'avons vu, de plus en plus difficile; la température à laquelle elle se produit se montre de plus en plus élevée, et l'on ne peut prévoir ce qui arriverait si l'on avait amené le liquide à l'état de pureté parfaite.

Il s'agit maintenant de s'expliquer comment la présence d'un corps aériforme peut donner naissance au phénomène de l'ébullition ordinaire. Cette explication devient facile lorsqu'on tient compte des trois faits suivants :

Premier fait. — Une partie de l'air contenu dans un liquide s'en isole sous forme de bulles, lorsqu'on élève la température de ce liquide.

La même chose a lieu lorsqu'on diminue la pression à laquelle le liquide est soumis.

On sait que le premier de ces phénomènes se fait remarquer dès que le liquide aéré s'échauffe; il continue à se produire, même lorsqu'à la suite d'une longue ébullition, la cohésion du liquide se manifeste déjà d'une manière assez sensible. En effet, j'ai constamment observé, pendant la confection d'un très-grand nombre de marteaux d'eau, qu'à chaque bouffée de vapeur, et même à chaque soubresaut, il se dégageait de la masse liquide une petite bulle d'air qui devenait visible après la disparition de la vapeur par condensation dans les parties moins échauffées du tube.

L'autre phénomène est également connu de tous ceux qui ont placé un liquide aéré sous le récipient d'une machine pneumatique. Il se trouve d'ailleurs bien constaté par les expériences sur la cohésion de l'acide sulfurique décrites au commencement de ce Mémoire.

Deuxième fait. — L'ébullition ordinaire part de quel-

ques points qui semblent servir de foyers de vaporisation, ainsi que je l'ai dit plus haut, et qu'il est facile de s'en assurer.

Troisième fait. — Les molécules des surfaces des liquides ont une tendance très-prononcée à se vaporiser. J'ai déjà fait ressortir cette propriété des surfaces qui, je le pense du moins, ne sera contestée par personne.

Ces trois faits admis, l'on conçoit aisément le phénomène de l'ébullition. L'élévation de la température du liquide donne naissance à de petites bulles d'air dans la région la plus échauffée de la masse, et par conséquent, contre la partie du vase qui est la plus voisine de la source de calorique; chacune de ces bulles présente aux molécules liquides qui l'entourent une surface qui facilite la vaporisation de ces molécules, et, lorsque la tension de la vapeur est devenue suffisante pour contre-balancer la pression à laquelle les bulles sont soumises, rien ne s'oppose plus au développement de cette vapeur, laquelle forme alors des courants qui traversent le liquide et donnent ainsi naissance à l'ébullition.

Je pense que, d'après tout ce qui précède, on peut dire que l'ébullition n'est autre chose qu'une espèce d'évaporation extrêmement rapide, qui s'opère sur celles des surfaces intérieures du liquide qui limitent une bulle d'un fluide aériforme.

Je résume comme suit le contenu de mon Mémoire :

1°. Je prouve, contrairement aux opinions reçues, que la cohésion des liquides et l'adhérence qu'ils peuvent contracter avec les solides sont des forces très-considérables.

2°. J'indique dans quelles circonstances on peut s'assurer de cette propriété des liquides, et je fais ressortir les causes qui ont empêché les physiciens de s'en apercevoir plus tôt. Ces causes, au nombre de deux, sont :

D'une part, la mobilité relative des molécules fluides. Cette mobilité fait qu'une colonne liquide, sur laquelle on

exerce une traction, se divise, non par une rupture proprement dite, comme on paraît l'avoir cru, mais par suite du rétrécissement considérable du diamètre de cette colonne.

D'autre part, la présence d'un gaz. Une petite quantité d'air en dissolution dans un liquide suffit pour atténuer la cohésion de ce liquide jusqu'au point de la rendre presque insensible.

3°. Le principe d'une forte cohésion dans les liquides me conduit à des conséquences remarquables relativement à l'action du calorique sur ces mêmes corps. J'en déduis :

A. Une nouvelle théorie de l'ébullition, mieux en harmonie avec les expériences au moyen desquelles je constate que la cohésion empêche, ou tout au moins retarde considérablement l'ébullition des liquides purgés d'air.

B. Une explication des phénomènes connus sous le nom de soubresauts, phénomènes qui se produisent lorsqu'un liquide fortement chauffé ne contient plus qu'une quantité insuffisante d'air.

C. Enfin, une cause, jusqu'à ce jour inaperçue, d'explosion dans les chaudières à vapeur, et les moyens d'y obvier.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES ACIDES DU PHOSPHORE;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

J'ai entrepris une série de recherches sur la constitution des acides du phosphore. Le résultat le plus général de mon travail, c'est que les acides hypophosphoreux et phosphoreux renferment, au nombre de leurs éléments, une certaine quantité d'hydrogène qui n'est pas susceptible d'être remplacé par un métal. En adoptant les idées dualistiques, on pourrait admettre que les acides du phosphore, consi-

dérés à l'état anhydre, dérivent tous d'un même type, représenté dans sa forme la plus simple par l'acide phosphorique anhydre, ou par le perchlorure de phosphore. L'acide phosphoreux serait de l'acide phosphorique dans lequel 1 équivalent d'oxygène est remplacé par de l'hydrogène; et dans l'acide hypophosphoreux ce seraient 2 molécules d'hydrogène qui auraient pris la place de 2 molécules d'oxygène.

Le résultat que je viens d'énoncer n'est pas une spéculation purement théorique; il découle d'une manière naturelle des expériences nombreuses que j'ai entreprises. Elles ont eu pour objet l'analyse des hypophosphites, celle des phosphites, et l'étude de quelques combinaisons organiques dans lesquelles j'ai pu introduire de l'acide phosphoreux.

Je partagerai donc ce Mémoire en trois parties. Dans la première, je donnerai la suite de mes recherches sur les hypophosphites. La seconde aura pour objet l'étude de l'acide phosphoreux et des phosphites; enfin, dans la troisième, je décrirai les produits de la réaction du protochlorure de phosphore sur les alcools; c'est-à-dire l'acide éthérophosphoreux, l'acide amylophosphoreux et l'éther amylophosphoreux.

Ce travail m'a occupé pendant une année entière au laboratoire particulier de M. Dumas. C'est à l'appui et aux bienveillants conseils de cet illustre savant que je dois d'avoir pu entreprendre et terminer mes recherches. Je saisis avec bonheur cette occasion pour lui offrir un témoignage public de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

Acide hypophosphoreux.

Dans un travail antérieur (1), j'ai communiqué les analyses de quelques hypophosphites. J'ai reconnu que ces sels

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 35.

I. $0^{gr},668$ de ce sel bien sec, dissous dans l'eau et oxydés par un courant de chlore, ont été traités par le bichlorure de platine. On a obtenu, après l'évaporation et le lavage à l'alcool, 1,5755 de chlorure double de platine et de potassium.

II. $0^{gr},468$ du même sel ont fourni 1,0925 de chlorure double de platine et de potassium.

III. $0^{gr},819$ du même sel brûlés par l'oxyde de cuivre ont fourni 0,142 d'eau.

Ces analyses donnent, pour la composition de l'hypophosphite de potasse,

	I.	II.	III.	Calcul.
Potasse.........	45,59	45,12	"	44,86
Eau...........	"	"	17,33	17,21

ce qui s'accorde avec la formule

$$PO, KO, 2HO = PH^2O^4, KO.$$

Je ferai remarquer ici que, dans tous mes calculs, j'ai adopté, pour le poids atomique du phosphore, le nombre 400, récemment déterminé par M. Pelouze.

Hypophosphite d'ammoniaque.

Ce sel a été préparé comme le précédent. Il cristallise en grandes lames irrégulièrement hexagonales; il est moins déliquescent que le sel de potasse, et inaltérable à 100 degrés. Vers 200 degrés, il fond en un liquide transparent sans perdre de l'eau, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Ce n'est qu'à 240 degrés qu'il se décompose, en laissant dégager, comme les autres hypophosphites, un peu d'eau et de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

I. $0^{gr},2785$ de ce sel, dissous et traités par une solution alcoolique de chlorure de platine, ont fourni 0,7415 de chlorure de platine ammoniacal.

II. $0^{gr},4055$ de ce même sel ont fourni 1,055 de chlorure de platine ammoniacal. On a eu soin d'éviter la réaction du chlorure de platine excédant en ajoutant un peu d'acide nitrique et en filtrant rapidement.

III. $0^{gr},536$ du même échantillon, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,349 d'eau.

IV. $0^{gr},3275$ du même échantillon ont donné 0,2135 d'eau.

Ces nombres étant traduits en centièmes, on trouve :

	I	II	III.	IV.	Calcul.
Ammoniaque...	20,48	20,01	"	"	20,29
Eau..........	"	"	65,11	65,19	64,16

Le sel étant déliquescent, il n'est pas étonnant que l'analyse ait donné un petit excès d'eau. Les nombres précédents s'accordent avec la formule

$$PO, H^3 Az\, 3HO = PH^2 O^4, H^4 Az O.$$

Hypophosphite de strontiane.

Ce sel a été préparé, comme celui de baryte, en faisant bouillir une dissolution de sulfure de strontium avec du phosphore, et décomposant l'excès de sulfure par du carbonate de plomb ou par l'acide sulfurique ajouté en quantité suffisante pour rendre la liqueur légèrement acide. Par l'évaporation, l'hypophosphite de strontiane cristallise en mamelons formés par de petites lames juxtaposées autour d'un centre commun. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et ne perdent pas d'eau à 100 degrés. Ils sont très-solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

I. 0gr,6715 de ce sel ont fourni 0,5605 de sulfate de strontiane.

II. 0gr,743 de ce sel ont donné 0,619 de sulfate.

III. 0gr,751 de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont fourni 0,1245 d'eau.

IV. 0gr,984 du même sel ont donné 0,16,5 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul.
Strontiane......	47,04	46,95	"	"	47,16
Eau..........	"	"	16,58	16,41	16,38

nombres qui conduisent à la formule

$$PO, Sr O, 2HO = PH^2 O^3, Sr O.$$

Hypophosphite de magnésie.

Ce sel a été préparé par double décomposition avec le sulfate de magnésie et l'hypophosphite de baryte. Il cris-

tallise, comme M. H. Rose l'a déjà observé, en octaèdres réguliers très-brillants, qui s'effleurissent dans un air sec. L'analyse que j'en ai faite s'accorde entièrement avec celle que M. H. Rose a déjà publiée, et conduit à la formule brute

$$PO, MgO, 8HO.$$

J'ajouterai qu'il perd à 100 degrés, 34,08 pour 100 d'eau = 5 équivalents d'eau (calcul, 33,92). Le sel, séché à 100 degrés, a donné à l'analyse 31,44 d'eau = 3 équivalents (calcul, 30,79), et a perdu à 180 degrés 10,9 d'eau = 1 équivalent (calcul, 10,28). D'après cela, la formule du sel cristallisé serait

$$PH^2O^2, MgO + HO + 5Aq.$$

Le sel, séché à 100 degrés, serait formé de

$$PH^2O^2 MgO + HO;$$

enfin, la formule du sel séché à 180 degrés serait

$$PH^2O^2, MgO.$$

Hypophosphite de zinc.

J'ai obtenu ce sel sous deux formes différentes. Il cristallise tantôt en octaèdres réguliers très-efflorescents, tantôt en petits cristaux rhomboédriques inaltérables à l'air. Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée une dissolution modérément concentrée de cet hypophosphite, ce sont les premiers cristaux qui paraissent se former de préférence. Ils sont tellement efflorescents, qu'ils perdent de l'eau pendant qu'on les comprime entre des feuilles de papier pour les soumettre à l'analyse.

I. 0gr,8255 d'hypophosphite de zinc octaédrique ont donné 0,223 d'oxyde de zinc.

II. 1gr,2915 du même sel ont fourni 0,600 d'eau.

III. 1gr,648 du même sel ont perdu, à 100 degrés, 0,572 d'eau; soit 34,70 pour 100 = 6 équivalents. Le calcul exige 35,29 p. 100 (Zn = 412,5).

IV. 0gr,8025 de ce sel, séchés à 150 degrés, ont donné 0,151 d'eau; soit 18,8 pour 100 = 2 équivalents. Le calcul exige 18,2 pour 100.

Les analyses I et II donnent, en centièmes :

		Calcul.
Oxyde de zinc........	27,01	26,79
Eau................	46,45	47,05

En raison de la facilité avec laquelle ce sel s'effleurit, l'analyse a donné un peu moins d'eau et un peu plus d'oxyde de zinc que le calcul.

0gr,832 d'hypophosphite de zinc rhomboédrique ont donné 0,315 d'oxyde de zinc.

Il contient donc 37,86 pour 100 d'oxyde, ce qui correspond à la formule

$$PH^2O^3 Zn O + HO.$$

Le calcul exige 37,96 pour 100 d'oxyde. A 100 degrés, ce sel perd 10,7 pour 100 = 1 équivalent d'eau.

Hypophosphite de fer.

Il cristallise en gros octaèdres verts qui s'effleurissent dans le vide et se transforment en une poudre blanche. Exposé à l'air, le sel humide en absorbe l'oxygène avec avidité. Il donne à l'analyse 48,2 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 8 équivalents (calcul, 48,9). Le sel, effleuri dans le vide ou desséché à 100 degrés, a fourni, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 20 pour 200 d'eau; ce qui correspond à 2 équivalents.

La formule du sel cristallisé est

$$PH^2O^3, Fe O + 6HO.$$

Hypophosphite de chrome.

Je l'ai préparé par double décomposition en mélangeant des solutions de sulfate de chrome et d'hypophosphite de baryte. Par l'évaporation de la dissolution verte, j'ai obtenu une masse fendillée, amorphe, d'un vert très-foncé. Ce sel perd de l'eau par la dessiccation. Chauffé à 200 degrés, il ne se redissout plus ni dans l'eau ni dans les acides étendus.

I. $0^{gr},816$ d'hypophosphite de chrome ont fourni 0,252 d'eau.

II. $0^{gr},932$ d'hypophosphite de chrome ont fourni 0,290 d'eau.

III. $1^{gr},080$ d'hypophosphite de chrome, dissous dans l'eau et précipités par l'ammoniaque, ont donné 0,347 d'oxyde de chrome.

IV. $1^{gr},267$ d'hypophosphite de chrome ont perdu, à 200 degrés, 0,172 d'eau, soit 13,5 pour 100; ce qui correspond à 4 équivalents. Le calcul exigerait 15,4 pour 100.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Eau................	30,8	31,1	"	31,00
Oxyde de chrome....	"	"	32,1	34,54

ce qui s'accorde avec la formule

$$2PH^2O^3, Cr^2O^3 + 4HO.$$

Hypophosphite de manganèse.

Les cristaux de ce sel sont roses, brillants et inaltérables à l'air; leur forme est celle d'un scalénoèdre. Ils ne perdent pas d'eau à 100 degrés.

I. $0^{gr},647$ de ce sel ont donné 0,240 d'oxyde rouge de manganèse.

II. $0^{gr},556$ du même échantillon ont donné 0,145 d'eau.

III. $0^{gr},9735$ du même échantillon ont perdu, vers 150 degrés, 0,0885 d'eau, soit 9 pour 100; ce qui correspond à 1 équivalent. Le calcul exige 8,7 pour 100.

On a donc pour la composition de ce sel :

	I.	II.	Calcul.
Protoxyde de manganèse...	34,65	"	34,74
Eau.....................	"	26,07	26,29

ce qui correspond à la formule

$$PH^2O^3, MnO + HO.$$

Vers 150 degrés, 1 équivalent d'eau se dégage.

Hypophosphite de cobalt.

Ce sel forme des octaèdres volumineux d'un rouge foncé qui s'effleurissent dans l'air sec. A 100 degrés, ils perdent 6 équivalents d'eau de cristallisation en se transformant en une poudre d'un rose pâle.

I. $0^{gr},8695$ de ce sel ont donné 0,236 d'oxyde de cobalt, dont 0,2165 ont fourni 0,158 de cobalt métallique.

II. $0^{gr},8305$ du même échantillon ont fourni 0,402 d'eau.

III. $0^{gr},778$ du même échantillon ont perdu, à 100 degrés, dans un courant d'air sec, 0,285 d'eau; soit 36,6 pour 100 = 6 équivalents. Le calcul exige 36,1 pour 100.

Les analyses I et II donnent, en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Oxyde de cobalt.....	25,19	"	25,13
Eau................	"	48,35	48,12

Ces résultats, qui s'accordent d'ailleurs avec ceux obtenus par M. H. Rose, conduisent à la formule

$$PH^2O^3, CoO + 6HO.$$

Hypophosphite de nickel.

Les cristaux de ce sel sont des octaèdres réguliers moins volumineux que ceux de l'hypophosphite de cobalt. Lorsqu'on évapore à 100 degrés sa dissolution aqueuse, il se réduit en partie en nickel métallique avec dégagement d'hydrogène. Cette réduction se fait complétement quand on chauffe brusquement à 120 degrés les cristaux broyés et légèrement humectés de ce sel.

I. $0^{gr},758$ de ce sel ont donné 0,1885 d'oxyde de nickel.

II. $0^{gr},5085$ d'un autre échantillon ont donné 0,127 d'oxyde de nickel.

III. $0^{gr},562$ d'un autre échantillon ont donné 0,274 d'eau.

IV. $0^{gr},912$ d'un autre échantillon ont perdu, à 100 degrés, dans un courant d'air sec, 0,324 d'eau, soit 35,5 pour 100; ce qui correspond à 6 équivalents. Le calcul exige 36,1 pour 100.

Les analyses I, II et III donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Oxyde de nickel....	24,86	24,97	"	25,12
Eau..............	"	"	48,76	48,13

ce qui conduit à la formule

$$PH^2O^3, NiO + 6HO.$$

Hypophosphite de cuivre.

La solution de ce sel se prépare facilement en décompo-

sant le sulfate de cuivre par l'hypophosphite de baryte. Elle est très-peu stable. Vers 60 degrés, elle se trouble en laissant déposer de l'hydrure de cuivre. En évaporant cette dissolution dans le vide, j'ai obtenu une fois de petits cristaux bleus qui étaient l'hypophosphite de cuivre solide. Ces cristaux se décomposent brusquement et avec projection de la masse entière, lorsqu'on les chauffe à 65 degrés. Il se forme, dans cette circonstance, du phosphure de cuivre.

I. 0gr,658 de ce sel ont donné 0,2665 d'oxyde de cuivre.

II. 0gr,6475 de ce sel ont donné 0,127 d'eau.

100 parties d'hypophosphite de cuivre contiennent donc :

	I.	II.	Calcul.
Oxyde de cuivre......	40,5	"	40,59
Eau..................	"	19,59	18,43

ce qui conduit à la formule

$$PH^2O^2, CuO.$$

Les analyses précédentes confirment mes recherches antérieures sur les hypophosphites; elles démontrent que ces sels retiennent invariablement les éléments de 2 équivalents d'eau.

J'ai fait quelques expériences dans le but de préparer l'éther hypophosphoreux ; jusqu'à présent, elles sont demeurées sans succès. Lorsqu'on distille de l'hypophosphite de soude avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, il se produit, lorsque la liqueur est concentrée, une réaction très-tumultueuse. L'acide sulfurique est décomposé par l'acide hypophosphoreux, de l'acide sulfureux se dégage, du soufre est mis à nu, et l'opération se termine ordinairement par une explosion.

Les autres procédés d'éthérification n'ont pas réussi davantage.

En distillant de l'hypophosphite de soude avec du sulfovi-

nate de chaux, j'ai obtenu un liquide huileux, d'une odeur d'ail très-pénétrante.

Avec l'oxyde de mercure, ce corps forme une combinaison orangée. Je me suis assuré qu'il ne contient pas de phosphore. C'est un produit sulfuré qui doit son origine à l'action réductrice de l'acide hypophosphoreux sur l'acide sulfovinique.

A en juger par ces caractères, ce serait l'huile thialique de M. Zeise.

Les résultats de mes analyses se trouvent résumés dans le tableau suivant :

NOMS DES SELS ANALYSÉS.		FORMULE du sel sec.	EAU de cristallisation.	REMARQU
Hypophosphite	de potasse.........	PH^2O^3,KO.	....	Ces deux s anhydres.
—	d'ammoniaque.....	PH^2O^3,H^4AzO.	....	
—	de baryte.........			
—	cristall. en aiguilles.	PH^2O^3,BaO.	$+HO$.	A 100 degrés perd HO.
—	cristall. en tables..	PH^2O^3,BaO.		
—	de strontiane......	PH^2O^3,SrO.	....	Ces deux s anhydres.
—	de chaux..........	PH^2O^3,CaO.	....	
—	de magnésie.......			
—	cristallisé (H. Rose).	PH^2O^3,MgO.	$+HO+5Aq$.	
—	séché à 100 degrés.	PH^2O^3,MgO.	$+HO$.	
—	séché à 180 degrés.	PH^2O^3,MgO.		
—	de manganèse......	PH^2O^3,MnO.	$+HO$.	
—	séché à 150 degrés.	PH^2O^3,MnO.		
—	de zinc rhomboédr.	PH^2O^3,ZnO.	$+HO$.	
—	de zinc octaédrique.	PH^2O^3,ZnO.	$+6HO$.	A 100 degr quatre sels pe équivalents d'e
—	de fer....	PH^2O^3,FeO.	$+6HO$.	
—	de cobalt..........	PH^2O^3,CoO.	$+6HO$.	
—	de nickel..........	PH^2O^3,NiO.	$+6HO$.	
—	de chrome.........	$2PH^2O^3,Cr^2O^3$.	$+4HO$.	
—	séché à 100 degrés..	$2PH^2O^3,Cr^2O^3$.		
—	de cuivre..	PH^2O^3,CuO.	....	Ces deux s anhydres.
—	de plomb..........	PH^2O^3,PbO.	....	

Je terminerai cette partie de mon Mémoire par quelques considérations théoriques.

J'ai cherché à démontrer que l'acide hypophosphoreux était un composé de phosphore d'hydrogène et d'oxygène, et que sa constitution était exprimée par la formule

$$PH^2O^3, HO = PH^2O^4.$$

Cette hypothèse a été l'objet de quelques observations critiques de la part de MM. Berzelius et H. Rose.

Si, aujourd'hui, après avoir fait de nombreuses expériences dans le but de vérifier le point de vue que j'ai d'abord énoncé, je me permets à mon tour quelques remarques sur les objections que l'on m'a faites, si j'arrive à des conclusions opposées à celles de chimistes aussi haut placés dans la science, je ne fais que céder à une conviction profonde et au désir sincère d'arriver à la vérité.

M. Berzelius regarde mon hypothèse sur la constitution de l'acide hypophosphoreux comme inexacte, parce qu'elle fait disparaître l'analogie qui existe, d'après ses propres expériences, entre les combinaisons oxydées et les combinaisons sulfurées du phosphore.

Le composé PO est, selon lui, un terme naturel et nécessaire de la série d'oxydation du phosphore, et trouve son analogue dans le sulfide hypophosphoreux PS.

Il me semble que cet argument dépasse les faits. Personne n'a jamais isolé le corps PO, personne ne peut démontrer qu'il existe dans les hypophosphites. C'est jusqu'à présent une combinaison purement hypothétique.

Je vais plus loin : le jour où l'on aura isolé la combinaison PO, on aura bien trouvé l'analogue du sulfide hypophosphoreux, mais il restera à démontrer que ce corps entre réellement dans la composition des hypophosphites; car ce n'est qu'en absorbant de l'eau que le corps PO pourrait se transformer en acide hypophosphoreux proprement dit, et former avec les bases les hypophosphites, tels que

nous les connaissons. Or, la fixation d'une certaine quantité d'eau sur les éléments de cet acide anhydre peut modifier profondément sa constitution. Le temps n'est plus où l'étude de l'eau dans les combinaisons était regardée comme accessoire, et les recherches de la chimie moderne ont démontré toute l'importance du rôle qu'elle pouvait jouer.

M. Berzelius ajoute que, pour se rendre compte de l'énergie avec laquelle 2 équivalents d'eau sont retenus par les hypophosphites, il suffisait de se rappeler que le phosphate de soude ordinaire ne perd son dernier équivalent d'eau qu'à une température très-élevée, et qu'en général le phosphore et ses combinaisons ont une grande tendance à se combiner à 3 équivalents d'un corps plus électropositif.

Je me permettrai de faire observer que si dans le phosphate de soude ordinaire 1 équivalent d'eau est retenu avec énergie, c'est qu'en effet elle y joue le rôle d'une base. Or, il est impossible de faire une pareille supposition pour les hypophosphites. Je crois avoir démontré dans mon premier Mémoire que l'acide hypophosphoreux est un acide monobasique, et que les 2 équivalents d'eau que l'on rencontre dans les hypophosphites, ne pouvant jamais être remplacés par une autre base, ne sauraient être envisagés comme de l'eau basique.

M. Henri Rose a publié il y a quelque temps un Mémoire sur les hypophosphites, dans lequel il a contesté l'exactitude de quelques faits que j'avais avancés.

J'avais insisté sur la facilité avec laqnelle les hypophosphites se transforment en phosphites, dans diverses circonstances, et notamment sous l'influence des bases. Les oxydes les plus faibles, le sous-acétate de plomb lui-même, opèrent cette transformation avec dégagement d'hydrogène. M. Henri Rose avait admis que, dans ces circonstances, les hypophosphites se transformaient en phosphates, et il maintient ses conclusions à cet égard.

Cependant, en répétant ses anciennes expériences, il a constaté deux périodes distinctes dans la réaction.

Dans la première il se forme du phosphite de potasse, et dans la seconde ce sel se transforme lui-même en phosphate; il ajoute que cette transformation du phosphite en phosphate ne réussit que lorsqu'on emploie une dissolution alcaline très-concentrée, et qu'on évapore jusqu'à siccité. En opérant sur l'hypophosphite de chaux, M. Henri Rose a bien obtenu du phosphite, mais il reconnaît lui-même qu'il lui a été impossible de changer tout le phosphite en phosphate.

Il me paraît impossible de conclure de ces faits que les hypophosphites se transforment en phosphates sous l'influence des bases, je crois qu'il est plus exact de dire qu'ils se transforment en phosphites; et si, dans certaines circonstances, le phosphite formé se décompose lui-même, ce n'est qu'en vertu d'une réaction secondaire qui ne s'effectue plus sur l'hypophosphite.

J'ai avancé, dans mon premier Mémoire, que les sels de cuivre étaient réduits par l'acide hypophosphoreux avec dégagement d'hydrogène; ce fait me paraissait de nature à confirmer mon hypothèse sur la constitution de cet acide, et j'avais mis beaucoup de soin à le constater : j'ai été surpris de voir M. Henri Rose le nier d'une manière absolue.

En variant un peu mes premières expériences, j'ai découvert l'hydrure de cuivre, et j'ai constaté qu'en mélangeant équivalents égaux d'acide hypophosphoreux et de sulfate de cuivre, et en chauffant le liquide au delà du point où l'hydrure de cuivre se décompose, il se dégageait des torrents de gaz hydrogène. L'acide hypophosphoreux provenant de la décomposition de $1^{gr},551$ d'hypophosphite de baryte a été mélangé avec une solution de $1^{gr},351$ de sulfate de cuivre cristallisé, et le liquide a été chauffé brusquement à 100 degrés; en quelques instants j'ai pu recueillir $77^{cc},5$ de gaz hydrogène à la température de 11 degrés, et

sous la pression de $0^m,745$. Cette quantité de gaz ne correspond pas tout à fait à un équivalent ; mais comme dans cette réaction il se forme un peu d'oxyde cuivreux qui reste en dissolution dans la liqueur sans réagir sur l'acide hypophosphoreux, il en résulte qu'il doit rester dans la dissolution un excès de ce dernier acide ; j'ai pu m'en convaincre en ajoutant un peu de sulfate de cuivre dans la liqueur décolorée ; elle s'est troublée de nouveau, et j'ai pu recueillir encore 8 centimètres cubes de gaz hydrogène.

On voit que cette réaction est assez nette lorsqu'on opère sur les proportions que je viens d'indiquer ; elle doit nécessairement se modifier lorsqu'on emploie un excès de sulfate de cuivre, comme l'a fait M. Henri Rose. Dans ces conditions, l'hydrogène naissant, au lieu de se dégager, se portera sur un excès d'oxyde de cuivre, et l'on obtiendra une quantité de cuivre double de celle qui se forme dans l'expérience précédente.

L'hypophosphite de cuivre n'est pas le seul qui se réduise avec dégagement d'hydrogène ; il partage cette propriété avec l'hypophosphite de nickel. Dans la théorie qui consiste à admettre que l'acide hypophosphoreux est un oxyde de phosphore PO, on ne pourrait expliquer ce dégagement d'hydrogène qu'en faisant une supposition peu probable : il faudrait admettre que cet acide pût décomposer l'eau à la température de 70 degrés, au sein d'une liqueur très-acide, et en présence d'un oxyde qui, en se réduisant, fournit déjà de l'oxygène.

Je m'arrête dans cette discussion ; mon but n'est pas de reproduire ici les arguments que j'ai fait valoir dans mon premier travail : j'ai dû me borner à présenter quelques observations sur les faits.

Je rappellerai cependant que j'avais admis dans l'acide hypophosphoreux l'existence d'un radical particulier PH^2 combiné à 3 molécules d'oxygène. Ce radical a été découvert depuis par M. Paul Thenard ; c'est le composé corres-

pondant à l'amidogène dans la série du phosphore. Comme le cacodyle, il possède une affinité si puissante pour l'oxygène, qu'il s'enflamme à l'air, et donne alors naissance à des produits de décomposition. Il est possible qu'en lui présentant l'oxygène d'une manière lente et graduelle, on parvienne à modérer la réaction, et à donner naissance à de l'acide hypophosphoreux.

Cependant, jusqu'à ce que l'expérience ait prononcé à ce sujet, nous ne devrons admettre qu'avec réserve l'existence de ce radical dans l'acide hypophosphoreux. Pour nous en tenir strictement aux faits, nous dirons que cet acide est un composé ternaire PH^2O^3, $HO = PH^2O^4$. Cette manière d'envisager sa composition n'entraîne aucune hypothèse, elle n'est que l'expression naturelle des faits : ce qui est hypothétique, c'est l'existence d'un corps PO que non-seulement on n'a jamais isolé, mais qu'on n'a pas même saisi dans une de ses combinaisons.

Dulong, frappé des propriétés remarquables de l'acide hypophosphoreux et de la physionomie toute particulière de ses sels, avait déjà pressenti la théorie que je viens de développer. Je suis heureux de pouvoir étayer mon opinion d'une autorité aussi compétente, et je ne puis mieux terminer cette partie de mon travail, qu'en citant les expressions mêmes dont s'est servi cet illustre savant : « Dans tout » ce qui précède, j'ai raisonné dans l'hypothèse que l'acide » hypophosphoreux est une combinaison binaire; mais il y » a cependant de très-fortes raisons pour penser que c'est » une combinaison triple d'hydrogène, d'oxygène et de » phosphore, formant une nouvelle espèce d'hydracide. « Si cette manière d'envisager sa nature venait à prévaloir, » on serait forcé de le nommer *acide hydroxiphospho-* » *reux.* »

DEUXIÈME PARTIE.

Acide phosphoreux.

La grande analogie qui existe entre les acides hypophosphoreux et phosphoreux m'a engagé à étendre mes recherches sur ce dernier acide. Je me suis demandé si à cette analogie de propriétés ne se rattachait pas quelque rapport intime dans la constitution même de ces deux acides.

Ce point de vue ne pouvait être vérifié que par de nombreuses analyses exécutées sur l'acide phosphoreux cristallisé et sur les phosphites. Il importait de déterminer avec exactitude, non-seulement la quantité de base que l'acide phosphoreux est capable de saturer, mais surtout la proportion d'eau que les phosphites renferment.

Autant cette étude a été facile pour les hypophosphites, autant elle a été longue et pénible pour les phosphites; car, si les premiers sont des composés bien définis et affectent, en général, des formes cristallines très-régulières, il n'en est pas de même des phosphites qui, ordinairement, sont insolubles dans l'eau, ou ne cristallisent qu'avec difficulté. Ajoutons que l'acide phosphoreux s'unit souvent à une même base en différentes proportions, et que ces combinaisons ont quelquefois une grande tendance à se modifier et à se mélanger les unes aux autres, et nous aurons fait pressentir assez tout ce que leur étude offre d'embarrassant.

L'acide phosphoreux peut être obtenu facilement à l'état cristallisé, comme Dulong l'a fait remarquer. Il suffit, pour cela, d'évaporer rapidement le produit de la réaction de l'eau sur le protochlorure de phosphore, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs d'eau et de gaz chlorhydrique ayant cessé, le résidu se maintienne en fusion tranquille, et qu'une légère odeur d'hydrogène phosphoré commence à se manifester. La liqueur, exposée dans le vide, s'y prend

ordinairement en une masse cristalline au bout d'un à deux jours.

Ces cristaux, très-déliquescents, absorbent l'oxygène de l'air, mais plus lentement qu'on ne le suppose généralement.

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse de l'acide phosphoreux cristallisé :

I. $0^{gr},640$ de cet acide ont fourni 0,205 d'eau.

II. $0^{gr},608$ de cet acide ont fourni 0,198 d'eau.

III. $0^{gr},6135$ de cet acide ont fourni 0,2005 d'eau.

IV. $0^{gr},555$ de cet acide ont fourni 0,181 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Eau.........	32,03	32,53	32,18	32,53

Ces analyses s'accordent avec la formule

$$PO^3, 3H^2O = PHO^4, 2HO,$$

qui exige :

	Calcul.
Eau.................	32,53

Phosphite neutre de potasse.

Lorsqu'on neutralise l'acide phosphoreux par la potasse, et qu'on évapore la dissolution dans le vide, on obtient peu à peu un sirop épais, dans lequel il se forme quelques cristaux confus. Ce sel est très-déliquescent et ne se dissout pas dans l'alcool. Je me suis assuré, par l'analyse, que ce sel, séché à 280 degrés, retient encore 1 équivalent d'eau.

Phosphite acide de potasse.

Pour préparer ce sel, on partage une dissolution d'acide phosphoreux en deux parties égales, on neutralise la première moitié par le carbonate de potasse, on ajoute l'autre, et l'on évapore la dissolution dans le vide. Au bout de quelque temps, elle se couvre d'une croûte cristalline de laquelle partent des lames irrégulières et allongées. Chauffés à 200 degrés, ces cristaux fondent et n'éprouvent qu'une

perte insignifiante, due probablement à l'action de l'excès d'acide qu'ils renferment, sur la soude du verre qui en déplace un peu d'eau. Ils se décomposent vers 250 degrés, en dégageant de l'hydrogène phosphoré; leur composition est exprimée par la formule

$$3PO^3, 2KO, 7HO = 2\left[PHO^4\begin{pmatrix}KO\\HO\end{pmatrix}\right] + PHO^4, 2HO.$$

C'est une espèce de sel double résultant de la combinaison du phosphite acide de potasse avec un excès d'acide phosphoreux. Comme on voit, il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Dulong avait déjà observé que l'eau mère, d'où ce sel s'est déposé, refusait de cristalliser.

Il est facile de se rendre compte de cette circonstance. En effet, si l'on opère sur les proportions d'acide phosphoreux et de carbonate de potasse que je viens d'indiquer, on comprend aisément, d'après la formule précédente, que cette eau mère doit renfermer du phosphite neutre de potasse qui ne cristallise qu'avec une extrême difficulté.

Lorsqu'on mélange l'acide phosphoreux et la potasse dans les proportions indiquées par la formule précédente, la liqueur, convenablement concentrée, cristallise tout entière. On obtient ainsi une masse de cristaux feuilletés, très-acides, un peu gras au toucher, moins durs et moins beaux que les précédents, mais qui présentent la même composition. Le phosphite acide de potasse est d'ailleurs un sel bien défini qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,8905 de phosphite acide de potasse ont donné 0,177 d'eau.

II. 0gr,658 de phosphite acide de potasse ont donné 0,998 de chlorure de platine et de potassium.

III. 0gr,587 d'un autre échantillon ont donné 0,876 de chlorure de platine et de potassium.

	I.	II.	III.	Calcul.
Potasse.........	"	29,32	28,85	29,00
Eau.............	19,87	"	"	19,35

Phosphite neutre de soude.

Lorsqu'on neutralise l'acide phosphoreux par le carbonate de soude, et qu'on évapore dans le vide, on obtient un sirop épais qui finit par se prendre en une masse cristalline. Ce sel, déliquescent à l'air, s'effleurit par un séjour prolongé dans le vide. Je me suis assuré, par l'analyse, que ce sel renferme 11 équivalents d'eau, et qu'il en retient 1 à 300 degrés. Sa formule est, par conséquent,

$$PO^3, 2NaO, 11HO = PHO^4, 2NaO + 10HO.$$

Phosphite acide de soude.

Une dissolution du sel précédent, mélangée avec une quantité d'acide phosphoreux, égale à celle qu'elle contient déjà, ne fournit, par l'évaporation dans le vide, qu'une masse cristalline confuse, imprégnée d'une eau mère très-épaisse. Pour obtenir des cristaux bien définis de phosphite acide de soude, il faut diviser une dissolution en trois parties, neutraliser le premier tiers par du carbonate de soude, et ajouter les deux autres à la dissolution neutre. La liqueur fournit, par l'évaporation dans le vide, des prismes très-nets et très-brillants. Ces cristaux sont très-déliquescents à l'air, mais ne s'altèrent pas dans le vide sec; à 200 degrés, ils perdent 3,7 pour 100 = 1 équivalent d'eau (le calcul exige 2,9 pour 100). Ils renferment

$$3PO^3, 2NaO, 8HO = 2\left[PHO^4\left\{\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right.\right] + PHO^4, 2HO + Aq.$$

C'est, comme on voit, une combinaison de phosphite acide de soude avec de l'acide phosphoreux, renfermant 1 équivalent d'eau de cristallisation. Les sept autres équivalents d'eau, que ce sel donne à l'analyse, doivent être considérés comme de l'eau basique et comme de l'eau de constitution. En effet, ils ne se dégagent pas par l'action de la chaleur, et si l'on chauffe le sel à 240 ou 250 degrés, il fournit de l'hydrogène phosphoré, en laissant un résidu de phosphate.

Voici les résultats qu'il a donnés à l'analyse :

I. 2gr,036 de phosphite acide de soude, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,497 d'eau.

II. 1gr,184 d'un autre échantillon ont donné 0,286 d'eau.

III. 1gr,422 du même échantillon, oxydés par l'acide nitrique, ont donné 3,200 de phosphate de baryte.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Phosphore..........	"	"	31,98	31,73
Eau................	24,41	24,15	"	23,78

Phosphite d'ammoniaque.

Ce sel s'obtient facilement en évaporant, au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique, une dissolution concentrée remplie d'acide phosphoreux, sursaturée d'ammoniaque. Il cristallise en prismes assez volumineux, déliquescents, et perdant facilement une partie de leur ammoniaque. Il est impossible de dessécher le phosphite d'ammoniaque dans le vide, ou d'en évaporer une dissolution à l'aide de la chaleur, sans le rendre acide. Lorsqu'on le chauffe pendant quelques moments à 100 degrés, il perd, outre un peu d'ammoniaque, 13 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 2 équivalents. Lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur, il diminue constamment en poids, en perdant de l'ammoniaque.

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse du phosphite neutre d'ammoniaque :

I. 0gr,7615 brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,555 d'eau.
II. 0gr,582 ont donné 0,428 d'eau.
III. 0gr,700 ont donné 0,514 d'eau.
IV. 0gr,301 ont donné 1,014 de chlorure de platine ammoniacal.
V. 0gr,4465 ont donné 1,489 de chlorure de platine ammoniacal.

Ce qui donne, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eau...........	72,88	73,53	73,42	"	"
Ammoniaque ...	"	"	"	25,91	25,66

La formule

$$PHO^4, 2H^4AzO + 2HO$$

exige :

	Calcul.
Eau........................	73,16
Ammoniaque................	25,36

Phosphite neutre de baryte.

C'est un précipité grenu que l'on obtient par double décomposition. Les analyses que j'ai faites sur ce sel s'accordent avec celles qu'a publiées M. H. Rose, et qui conduisent à la formule

$$PHO^4, 2BaO, HO.$$

J'ajouterai seulement qu'entre 150 et 200 degrés, ce sel perd 2,6 pour 100 d'eau. 1 équivalent d'eau tend, par conséquent, à se dégager par la dessiccation.

Phosphite acide de baryte.

On peut préparer ce sel en traitant le phosphite neutre de baryte par une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour le décomposer complétement. Il est cependant préférable de le faire directement en neutralisant une dissolution d'acide phosphoreux pur par de la baryte ou du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité permanent, filtrant et évaporant la liqueur dans le vide. Il se présente alors sous forme de mamelons ternes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. L'eau bouillante les décompose en un sel neutre qui demeure insoluble et en un sel plus acide qui se dissout. Dans ce sel nous retrouvons encore la tendance remarquable des phosphites acides à se combiner avec un excès d'acide phosphoreux ; il suffit de mélanger les cristaux opaques et mal définis de ce sel avec de l'acide phosphoreux pour obtenir de petits cristaux durs et transparents qui renferment un excès d'acide phosphoreux.

Le phosphite acide de baryte perd par la dessiccation 1 équivalent d'eau, et sa formule est

$$PHO^4 \left\{ \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix} \right. + HO.$$

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $1^{gr},145$ ont donné 0,8365 de sulfate de baryte.

II. $1^{gr},586$ brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné 0,275 d'eau.

III. $0^{gr},918$ ont donné 0,158 d'eau.

IV. $2^{gr},097$ ont donné 0,357 d'eau.

V. $1^{gr},161$ ont perdu à 150 degrés, 0,065 d'eau, soit 5,6 pour 100. Le calcul exige 5,6 pour 100.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul.
Baryte.............	47,94	"	"	"	47,97
Eau....	"	17,33	17,21	17,02	16,92

Phosphite acide de chaux.

On peut le préparer en traitant l'acide phosphoreux par du marbre blanc; il arrive un moment où le dégagement d'acide phosphoreux cesse. En évaporant alors la liqueur dans le vide, elle s'y prend en croûtes cristallines formées par des aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. En ajoutant de l'alcool dans une dissolution aqueuse de ce sel, on obtient un précipité de phosphite neutre de chaux, tandis qu'un sel acide reste dans la dissolution. La composition du phosphite acide de chaux est exprimée par la formule

$$PHO^4 \left\{ \begin{array}{l} CaO \\ HO. \end{array} \right. + HO.$$

Il perd un équivalent d'eau par la dessiccation. Voici les résultats qu'il a donnés à l'analyse :

I. $1^{gr},210$ ont donné 0,7375 de sulfate de chaux.

II. $1^{gr},015$ ont donné 0,251 d'eau.

III. $1^{gr},0465$ ont donné 0,255 d'eau.

IV. $1^{gr},207$ ont perdu à 150 degrés, 0,1035 d'eau, soit 8,5 pour 100. Le calcul exige 8,1 pour 100.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Chaux............	25,09	"	"	25,22
Eau...............	"	24,73	24,36	24,32

Phosphite de cuivre.

En précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par du phosphite d'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux blanc-bleuâtre. Pour préparer le phosphite de cuivre dans un état convenable pour l'analyse, il faut traiter une dissolution d'acétate de cuivre par une dissolution d'acide phosphoreux; il se forme, au bout de quelques instants, un précipité grenu et cristallin dont la composition est exprimée par la formule

$$PhO^4, 2CuO + 4HO.$$

Ce sel perd 15 pour 100 d'eau par la dessiccation à 130 degrés, en se réduisant en grande partie. L'acide phosphorique formé retient un peu d'eau, ce qui explique pourquoi la perte que ce sel éprouve par la calcination n'est pas celle que le calcul indique (20 pour 100).

Le phosphite de cuivre a donné à l'analyse les résultats suivants:

I. 0gr,682 de ce sel ont donné 0,303 d'oxyde de cuivre.

II. 0gr,634 de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,159 d'eau.

III. 0gr,609 de ce sel ont donné 0,153 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes:

	I.	II.	III.	Calcul.
Oxyde de cuivre...	44,42	"	"	43,99
Eau	"	25,09	25,12	24,95

Phosphite de plomb.

C'est un précipité blanc très-lourd, qu'on obtient en mélangeant des dissolutions d'acétate neutre de plomb et d'acide phosphoreux, ou de phosphite d'ammoniaque. Il ne perd pas d'eau par la dessiccation. Par l'action d'une température très-élevée, ce sel dégage de l'hydrogène phosphoré, et noircit par suite de la formation d'un peu de phosphure de plomb.

Les analyses que j'ai faites sur ce sel conduisent, comme celles de M. H. Rose, à la formule

$$PHO^3, 2PbO.$$

Phosphite de plomb basique.

On l'obtient à l'aide du sous-acétate de plomb et du phosphite d'ammoniaque. Ce sel ne paraît pas avoir une composition bien constante; il m'a donné, à l'analyse, 2,7 — 3,0 pour 100 d'eau, et 82 pour 100 d'oxyde de plomb; ce qui conduit à la formule

$$PHO^4, 2PbO + PbO.$$

Je résumerai mes analyses sur les phosphites dans le tableau suivant :

NOMS ...hites analysés.	FORMULES DES SELS SÉCS.	EAU de cristallisation.	REMARQUES.
...phoreux cris-.............	$PHO^4, 2HO$.	"	
...e neutre de po-...esséché à 280.............	$PHO^4, 2KO$.	"	
...e acide de po-.............	$2\left(PHO^4, \frac{KO}{HO}\right) + PHO^4, 2HO$.	"	
...e neutre de ...cristallisé....	$PHO^4, 2NaO$.	$+ 10HO$.	A 100 degrés, ce sel perd son eau de cristallisation.
...te neutre dessé-...300 degrés....	$PHO^4, 2NaO$.	"	
...te ac. de soude.	$2\left(PHO^4, \frac{NaO}{HO}\right) + PHO^4, 2HO$.	$+ HO$.	Ce sel perd 1 équivalent d'eau par la dessiccation.
...ite d'ammonia-.............	$PHO^4, 2H^4AzO$.	$+ 2HO$.	A 100 degrés, ce sel perd 2 HO et de l'ammoniaque.
...ite neutre de ba-...(H. Rose)......	$PHO^4, 2BaO$.	$+ HO$.	Ces trois sels perdent 1 équivalent d'eau par la dessiccation.
...ite ac. de baryte.	$PHO^4, \frac{BaO}{HO}$.	$+ HO$.	
...ite ac. de chaux.	$PHO^4, \frac{CaO}{HO}$.	$+ HO$.	
...hite de manga-...(H. Rose)......	$PHO^4, 2MnO$.	"	
...hite de protoxyde...ain (H. Rose)....	$PHO^4, 2SnO$.	"	
...hite de cuivre...	$PHO^4, 2CuO$.	$+ 4HO$.	A 130 degrés ; ce sel perd son eau de cristallisation et se décompose.
...hite de plomb..	$PHO^4, 2PbO$.	"	
...hite de plomb ba-...le.............	$PHO^4, 2PbO + PbO$?	"	

Il résulte de ces analyses, ainsi que de celles que M. H. Rose a publiées il y a déjà longtemps, que les phosphites n'existent pas à l'état anhydre.

J'ai fait voir que les phosphites neutres convenablement desséchés renferment au moins 1 équivalent d'eau; quant aux phosphites acides, la quantité d'eau avec laquelle ils restent combinés varie suivant la proportion d'acide phosphoreux qu'ils renferment.

Cet oxygène et cet hydrogène, que les phosphites renferment toujours, ne s'en dégagent jamais à l'état d'eau lorsqu'on soumet ces sels à l'action de la chaleur. J'admets que ces éléments, intimement unis au phosphore et à l'oxygène, sont essentiels à la constitution de l'acide phosphoreux. D'après cela, la formule de cet acide considéré à l'état anhydre devient PHO^4, au lieu de PO^3.

Les arguments que je puis présenter en faveur de cette opinion sont analogues à ceux que j'ai fait valoir pour l'acide hypophosphoreux; il me paraît donc inutile d'y insister davantage. Qu'il me soit permis seulement de discuter quelques objections que l'on pourrait faire à ma théorie.

On pourrait admettre d'abord que l'acide phosphoreux, qui contient 3 équivalents d'eau à l'état cristallisé, est un acide tribasique, et que l'équivalent d'eau que les phosphites renferment y joue le rôle de base. Dans cette hypothèse, le phosphite de soude aurait la constitution du phosphate de soude ordinaire :

$$PO^3 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right. \text{ serait analogue à } PO^5 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right. .$$

Mais l'analogie que l'on remarque entre ces formules n'existe réellement pas entre les sels, comme le prouveront les expériences suivantes.

Si l'on décompose le phosphate neutre de soude par l'acétate de plomb, il se précipite du phosphate de plomb tribasique, et la liqueur devient acide. On voit que, dans cette circonstance, la molécule d'eau du sel de soude est remplacée par une molécule d'oxyde de plomb.

Rien de semblable n'a lieu avec le phosphite de soude. Lorsqu'on précipite ce sel par l'acétate de plomb, la liqueur reste neutre, et l'on obtient du phosphite de plomb biba-

sique. L'équivalent d'eau du phosphite de soude ne peut donc pas être remplacé par de l'oxyde de plomb. Bien plus : lorsqu'à l'aide du sous-acétate de plomb on forme du phosphite de plomb surbasique, on retrouve dans ce sel la molécule d'eau du sel neutre. Cette eau ne possède donc pas le caractère essentiel de l'eau basique, celui de se déplacer sous l'influence d'un excès de base fixe.

Aux arguments que je viens de présenter je puis en ajouter d'autres qui, je l'espère, sont décisifs. Je suis parvenu, en effet, à introduire l'acide phosphoreux dans des combinaisons organiques, et le pouvoir basique de ces composés ne laissera plus de doute sur celui de l'acide phosphoreux, qui doit être envisagé comme un acide bibasique.

Il reste maintenant une objection qui, au premier abord, paraît plus sérieuse. On a obtenu l'acide phosphoreux à l'état anhydre ; ses propriétés ont été étudiées par MM. Berzelius et Steinacher. Il se présente sous la forme de flocons blancs et légers que l'on peut sublimer à l'aide de la chaleur, et qui ne rougissent pas le papier de tournesol sec.

L'existence de ce corps infirme-t-elle la théorie que je viens de présenter? je ne le crois pas. La nature et les fonctions chimiques des corps que l'on a appelés acides anhydres sont à peu près inconnues. Leurs propriétés tendent à les éloigner des acides proprement dits, et c'est avec raison que M. Gerhardt a proposé de les désigner sous le nom d'*anhydrides*. A mon avis, la composition de ces corps ne jette aucune lumière sur la constitution des acides proprement dits. Aurait-on découvert la constitution de l'acide tartrique et des tartrates par l'analyse de l'acide tartrique anhydre? Non; ce n'est qu'en étudiant attentivement les sels que forme un acide, que l'on peut espérer de dévoiler sa véritable nature et l'arrangement intime de ses molécules.

Telles sont les vues qui m'ont guidé dans l'étude des acides hypophosphoreux et phosphoreux.

TROISIÈME PARTIE.

COMBINAISONS ÉTHÉRÉES DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Acide éthérophosphoreux (PHO^4, C^4H^5O, HO).

Cette combinaison correspond à l'acide phosphovinique et prend naissance par l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool.

Comme tous les acides viniques, l'acide éthérophosphoreux est peu stable; sa dissolution aqueuse se décompose facilement en acide phosphoreux et en alcool.

Les éthérophosphites ont plus de stabilité, mais ils n'affectent pas, en général, des formes bien définies; il n'y a que celui de plomb qui cristallise facilement.

Éthérophosphite de baryte.

Pour préparer ce sel, on verse peu à peu du protochlorure de phosphore dans un excès d'alcool à 36 degrés. Il faut avoir soin de n'opérer ce mélange que goutte à goutte et de refroidir l'alcool; car la réaction est très-violente et dégage beaucoup de chaleur.

Les produits qui se forment dans ces circonstances sont de l'acide éthérophosphoreux, de l'acide chlorhydrique et de l'éther chlorhydrique; en outre, il se forme toujours, comme produit accidentel, une certaine quantité d'acide phosphoreux.

On comprend facilement qu'il n'est pas avantageux d'employer pour cette préparation de l'alcool absolu; car, en supposant que 2 molécules d'alcool entrent dans la réaction et que l'une d'elles soit complétement décomposée en éther chlorhydrique, il faudrait encore 2 molécules d'eau pour que la réaction pût s'effectuer. On a, en effet,

$$2(C^4H^6O^2) + PCl^3 + 2HO = PHO^4 \begin{cases} C^4H^5O \\ HO \end{cases} + C^4H^5Cl + 2HCl.$$

On se débarrasse de l'acide chlorhydrique en concentrant

la liqueur à une douce chaleur; il est bon de la chauffer dans le vide en interposant entre le ballon qui la renferme et la machine pneumatique un long tube rempli de fragments de potasse caustique. La liqueur acide et sirupeuse qui reste est saturée ensuite par le carbonate de baryte; il se forme un abondant dépôt de phosphite de baryte, et l'éthérophosphite reste en dissolution. La liqueur est évaporée à siccité dans le vide, et le résidu redissout dans l'alcool absolu pour séparer les traces de chlorure qu'il peut renfermer. La solution alcoolique fournit, par une nouvelle évaporation dans le vide, l'éthérophosphite de baryte pur.

Ce sel ne cristallise pas; il se présente sous la forme d'une masse blanche, friable, déliquescente. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution alcoolique est précipitée par l'éther.

A l'état sec, il ne s'altère pas à l'air, mais sa solution aqueuse ne tarde pas à devenir acide; si elle est concentrée, elle laisse déposer peu à peu les cristaux de phosphite acide de baryte, en même temps qu'il se forme de l'alcool.

A une température élevée, le sel se décompose complétement en se boursouflant; il se dégage d'abord des produits inflammables provenant de la décomposition de l'éther, puis on voit apparaître de l'hydrogène phosphoré, et il reste un résidu rouge renfermant une petite quantité d'une matière rouge phosphoreuse et du phosphate de baryte.

Comme ce sel ne cristallise pas et qu'il paraît avoir une grande tendance à retenir un peu d'alcool, les résultats qu'il a donnés à l'analyse ne sont pas très-satisfaisants; ils paraissent conduire cependant à la formule

$$PHO^4 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4O \\ BaO. \end{array} \right.$$

Éthérophosphite de potasse.

Je l'ai préparé par double décomposition avec le sel pré-

cédent et le sulfate de potasse. Sa dissolution, concentrée dans le vide, a fini par se prendre en un sirop très-épais qui a refusé de cristalliser.

Éthérophosphite de plomb.

On l'obtient en saturant l'acide éthérophosphoreux préparé à l'aide du sel de baryte, par du carbonate de plomb récemment précipité et évaporant la solution dans le vide. Il se présente sous la forme de paillettes brillantes, grasses au toucher, inaltérables à l'air et dans le vide sec, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; sa dissolution se décompose à la longue en déposant du phosphite.

Ce sel est très-bien défini; aussi a-t-il donné à l'analyse des résultats très-nets :

I. 0gr,778 de ce sel, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,315 d'acide carbonique et 0,198 d'eau.

II. 1gr,168 d'un autre échantillon (légèrement coloré en jaune par la présence d'une matière organique étrangère) ont donné 0,491 d'acide carbonique et 0,301 d'eau.

III. 0gr,508 du premier échantillon ont donné 0,265 d'oxyde de plomb.

IV. 1gr,093 provenant de la seconde préparation ont donné 0,568 d'oxyde de plomb.

V. 0gr,910 d'un autre échantillon, oxydés par l'acide nitrique, ont donné 0,775 de phosphate de plomb monobasique.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul.
Carbone	11,04	11,45	"	"	"	11,23
Hydrogène	2,82	2,86	"	"	"	2,81
Plomb	"	"	48,23	48,41	"	48,49
Phosphore	"	"	"	"	14,85	14,98
Oxygène	"	"	"	"	"	22,49
						100,00

Le léger excès de carbone qu'a donné la seconde analyse provient de la cause que j'ai déjà signalée.

La formule

$$PHO^4 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5O \\ PbO \end{matrix} \right.,$$

qui s'accorde parfaitement avec les nombres précédents, exprime donc la composition de ce sel. L'éthérophosphite de plomb peut être envisagé comme du phosphite dans lequel 1 équivalent d'oxyde de plomb aurait été remplacé par 1 équivalent d'oxyde d'éthylium.

Si la formule de ce sel était

$$PO^3 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O \\ PbO \end{array} \right. ,$$

on aurait dû obtenir 50,6 de plomb et seulement 2,5 pour 100 d'hydrogène; la seconde analyse, par exemple, aurait donné, dans cette supposition, un excès de $0^{gr},032$ d'eau, ce qu'il est impossible d'admettre; car, pour éviter l'eau hydroscopique, le mélange a été fait avec des matières finement pulvérisées dans le tube à combustion même, à l'aide d'un fil de fer dont le bout était recourbé en spirale.

Éthérophosphite de cuivre.

J'ai préparé ce sel par double décomposition comme le sel de potasse; il ne cristallise pas et se dessèche dans le vide en une masse bleue, molle et déliquescente, qui se réduit peu à peu en donnant du cuivre métallique.

Éther amylophosphoreux (PHO^4, $2C^{10}H^{11}O$).

Lorsqu'on verse du protochlorure de phosphore dans de l'alcool amylique, il se produit une réaction très-vive; la liqueur s'échauffe beaucoup, et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Si l'on a soin de refroidir le vase dans lequel on opère ce mélange, il arrive bientôt un moment où la réaction s'arrête. En effet, le chlorure de phosphore ne rencontre dans l'alcool amylique qu'une seule molécule d'eau capable d'être décomposée avec facilité. Pour opérer la décomposition complète de 1 équivalent de chlorure de phosphore, il faut donc le concours de 3 équivalents d'alcool amylique; dans ces conditions, il se forme

de l'éther amylophosphoreux, du chlorhydrate d'amylène et de l'acide chlorhydrique :

$$3[C^{10}H^{11}O, HO] + PCl^3 = PHO^4, 2C^{10}H^{11}O + C^{10}H^{11}Cl + 2HCl.$$

J'ai constaté la formation du chlorhydrate d'amylène : une partie de cet éther s'échappe avec les vapeurs d'acide chlorhydrique, tandis qu'une autre partie reste mélangée avec le produit et peut en être chassée à l'aide de la chaleur.

La réaction que je viens d'indiquer n'est jamais complète. La dernière partie de l'alcool amylique ne s'éthérifie que très-difficilement, et si, pour préparer l'éther amylophosphoreux, on employait les proportions d'huile de pommes de terre et de chlorure de phosphore indiquées par la formule précédente, on n'obtiendrait qu'un produit très-impur, souillé d'une quantité notable d'alcool amylique.

Pour éthérifier complétement les dernières portions de ce corps, il est nécessaire d'ajouter un excès de chlorure de phosphore, qui se dissout sans occasionner la moindre élévation de température et de traiter ensuite le mélange par l'eau. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux naissant, l'alcool amylique ne tarde pas à s'éthérifier tout entier. Cependant un excès d'acide phosphoreux se trouvant alors en présence de l'éther amylique, il se produit, outre l'éther amylophosphoreux, une combinaison plus riche en acide phosphoreux et analogue à l'acide phosphovinique : je l'ai nommée *acide amylophosphoreux*.

Voici la marche qu'il faut suivre pour préparer l'éther amylophosphoreux.

On verse goutte à goutte 1 volume de chlorure de phosphore dans 1 volume d'alcool amylique. Le mélange étant fait, on y ajoute de l'eau avec précaution pour décomposer l'excès de chlorure de phosphore. Il est nécessaire d'opérer très-lentement, et dans un vase refroidi avec soin ; en négligeant ces précautions, on obtient un produit

impur et coloré. Quand la réaction est terminée, on ajoute à la liqueur son volume d'eau, on agite le tout, et on laisse reposer. Il se rassemble, à la surface, une couche huileuse formée d'éther amylophosphoreux et d'acide amylophosphoreux. On la décante, et on la lave à plusieurs reprises à l'eau pure pour éliminer l'acide chlorhydrique, et, finalement, à l'eau chargée de carbonate de soude pour séparer l'acide amylophosphoreux. Quand la couche huileuse est devenue neutre au papier de tournesol, elle ne consiste plus qu'en éther amylophosphoreux. On achève la purification de ce corps en le lavant encore une ou deux fois à l'eau pure, et en le chauffant à plusieurs reprises à 80 ou 100 degrés dans le vide, pour le débarrasser de l'eau et du chlorhydrate d'amylène qu'il retient encore. En le distillant dans le vide, on l'obtient parfaitement incolore, mais il est préférable de ne pas le soumettre à cette épreuve qui lui fait subir une légère altération. En effet, le résidu de la distillation est toujours acide, et le produit, distillé, renferme de l'alcool amylique, comme je m'en suis assuré par des analyses répétées.

L'éther amylophosphoreux est un liquide incolore ou légèrement coloré en jaune; son odeur est assez faible et rappelle celle de l'alcool amylique; sa saveur est très-piquante et désagréable; à 19°,5 sa densité est de 0,967. Il bout à une température élevée, en se décomposant en partie, ce qui m'a empêché de prendre sa densité de vapeur.

Il ne s'enflamme pas à l'approche d'un corps en combustion, à moins qu'il ne soit fortement chauffé. Un papier qui en est imprégné brûle avec une flamme blanchâtre et phosphoreuse, en laissant un charbon difficile à incinérer.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge sombre, il fournit des produits gazeux, parmi lesquels on remarque de l'hydrogène phosphoré. Conservé pendant quelque temps à l'air humide ou dans un vase mal

bouché, il finit par devenir acide en se décomposant partiellement.

Cette décomposition s'effectue d'une manière très-rapide sous l'influence des alcalis bouillants. Il distille de l'alcool amylique, et l'alcali retient de l'acide phosphoreux. L'acide nitrique attaque l'éther amylophosphoreux avec violence. Il passe des gouttelettes d'une huile jaunâtre, en même temps qu'il se manifeste une odeur très-prononcée d'acide valérianique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec du nitrate d'argent, ce sel est complétement réduit, et l'on obtient un magma noir renfermant du phosphate d'argent. Le chlore est absorbé en grande quantité par l'éther amylophosphoreux. Au commencement de la réaction, la liqueur s'échauffe, et des vapeurs de gaz chlorhydrique ne tardent pas à se dégager. Si l'on fait intervenir la chaleur ou la lumière, on obtient des produits très-chlorés, incolores et visqueux, qui se décomposent au bout de quelque temps, en laissant dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique. En opérant à l'obscurité et à 0 degré, j'ai réussi à obtenir un composé monochloré, qui fera l'objet d'une prochaine communication.

L'analyse de l'éther amylophosphoreux n'a pas été exempte de difficultés. A la vérité, le charbon et l'hydrogène brûlent aisément et sont faciles à doser par les procédés ordinaires. Il n'en est pas de même pour le phosphore. En attaquant la matière par l'acide nitrique concentré, on s'expose à des pertes, soit par suite d'une oxydation incomplète, soit à cause de la volatilisation ou de la projection d'une petite portion du produit. Ce procédé ne m'a jamais fourni des résultats concordants. Je me suis encore éloigné davantage du but auquel je voulais atteindre, en essayant de décomposer l'éther amylophosphoreux par un mélange de carbonate de soude et de nitre, et de doser l'acide phosphorique dans le résidu, par la méthode de M. Berthier. J'avoue que j'aurais reculé devant ces difficultés, si la bonté de mon

ître, qui a bien voulu me confier la balance pré-
' s'est servi pour les analyses de l'air, ne m'avait
'er un procédé plus simple et plus exact. Il
l'éther amylophosphoreux par l'oxyde de
t courant de gaz oxygène, et à déterminer
exactes du tube à combustion, avant et après
e, la proportion d'acide phosphorique fixé sur
. Ce procédé, bien étudié, m'a fourni des résultats
atisfaisants, et comme je pense qu'il pourra servir dans des circonstances analogues pour doser le phosphore dans les matières organiques, je crois devoir indiquer ici les précautions que nécessite son emploi. Il est indispensable de choisir pour cette analyse du verre blanc de Bohême ou de Plaine-de-Walsh, qui résiste sans se déformer à l'action d'une chaleur rouge. Il va sans dire qu'il faut employer de l'oxyde de cuivre pur, provenant de la calcination du nitrate; avant de m'en servir, j'ai toujours eu soin de le chauffer au rouge dans un courant d'oxygène. La combustion elle-même doit s'effectuer dans un courant de ce gaz pur et sec; car, si l'on se contentait de brûler la matière par l'oxyde de cuivre, et d'oxyder, à la fin de l'opération, le cuivre réduit, comme cela se pratique dans les analyses ordinaires, il serait presque impossible de se garantir de la formation de protoxyde de cuivre. Ce corps, en fondant et prenant de la cohérence, résisterait ensuite à l'action de l'oxygène. En faisant marcher le courant de gaz oxygène d'une manière lente et non interrompue pendant toute la durée de l'opération, on évite l'inconvénient que je viens de signaler, sans cependant donner lieu à des détonations.

Voici maintenant les résultats que m'ont donnés mes analyses d'éther amylophosphoreux :

I. 0gr,3735 ont donné 0,742 d'acide CO^2 et 0,347 d'eau.
II. 0gr,475 ont donné 0,947 d'acide CO^2 et 0,439 d'eau.
III. 0gr,423 ont donné 0,838 d'acide CO^2 et 0,393 d'eau.
IV. 0gr,500 ont donné 1,002 d'acide CO^2 et 0,471 d'eau.

V. 0gr,766 ont donné 1,518 d'acide CO^2 et 0,723 d'eau.

VI. 1gr,1305, traités pendant quarante-huit heures par l'acide nitrique bouillant et ensuite par une quantité pesée de litharge pure, ont donné 0,299 d'acide phosphorique.

VII. 1gr,065, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,313 d'acide phosphorique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Par l'acide nitrique. VI.	Par l'oxygène. VII.
Carbone........	54,17	54,36	54,02	54,65	54,04	"	"
Hydrogène......	10,32	10,26	10,32	10,46	10,47	"	"
Phosphore......	"	"	"	"	"	11,75	13,06

Un autre échantillon a donné :

VIII. 0gr,383 d'éther ont fourni 0,764 d'acide CO^2 et 0,360 d'eau.

IX. 1gr,072, brûlés par l'oxyde de cuivre pur dans un courant d'oxygène, ont donné 0,310 d'acide phosphorique.

Ce qui donne, en centièmes :

	VIII.	IX.
Carbone	54,39	"
Hydrogène	10,43	"
Phosphore..................	"	12,85

Le calcul exige :

	$PHO^4, 2C^{10}H^{11}O$
Carbone.....................	53,81
Hydrogène....................	10,31
Phosphore	14,34
Oxygène.....................	21,54
	100,00

On remarque que ces analyses ont donné un léger excès de carbone, et que le chiffre trouvé pour le phosphore est trop faible. Cette circonstance s'explique facilement par la présence d'un peu d'alcool amylique ou de chlorure d'amylène dans le produit analysé. Ces deux corps sont, en effet, beaucoup plus riches en carbone que l'éther amylophosphoreux. Malgré cette imperfection inévitable pour un corps aussi complexe et aussi difficile à purifier, les analyses précédentes conduisent nécessairement à la formule

$$PHO^4, 2C^{10}H^{11}O.$$

Si l'éther amylophosphoreux contenait de l'acide phosphoreux anhydre, et, par conséquent, 1 équivalent d'eau de moins que ne l'indique la formule précédente, on aurait dû obtenir 56,1 pour 100 de carbone, et 14,9 pour 100 de phosphore, chiffres qui s'éloignent notablement de ceux que l'analyse a donnés.

L'éther amylophosphoreux, distillé dans le vide, a donné jusqu'à 54,9-55,3 pour 100 de carbone; mais il contient évidemment de l'alcool amylique ou des produits de sa décomposition, puisque le résidu de la distillation est toujours fortement acide.

Acide amylophosphoreux (PHO^4, C^{10} $H^{11}O$, HO).

Cette combinaison correspond à l'acide éthérophosphoreux; elle se forme, en même temps que l'éther amylophosphoreux, par l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool amylique. En traitant le liquide huileux provenant de cette réaction, et lavé d'abord à l'eau pure, par une solution de carbonate de soude, ce sel y détermine une vive effervescence; l'acide se dissout et l'éther amylophosphoreux reste, pourvu que les liqueurs soient un peu étendues. Dans le cas contraire, tout se dissout; mais en étendant la liqueur avec de l'eau, il est facile de séparer l'éther amylophosphoreux, qui se précipite à l'état de gouttelettes, et finit par se rassembler à la surface du liquide. On le sépare par décantation, et l'on agite la solution aqueuse d'amylophosphite de soude avec un peu d'éther, pour la débarrasser de l'éther amylophosphoreux qu'elle retient encore. La liqueur aqueuse est ensuite précipitée par l'acide chlorhydrique qui détermine un trouble très-considérable, et la séparation d'une couche huileuse d'acide amylophosphoreux. Ce liquide surnage d'abord, parce qu'il renferme un peu d'éther sulfurique; mais celui-ci s'étant volatilisé, l'acide, naturellement plus lourd que l'eau, se rassemble au fond du vase. Pour le séparer d'un peu de chlorure de sodium qu'il retient encore, on le

redissout dans l'eau pure, et l'on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique. Il suffit ensuite de séparer la couche huileuse de l'eau surnageante, de la chauffer légèrement, et de l'exposer dans le vide, pour chasser un peu d'eau et quelques traces d'acide chlorhydrique, et obtenir l'acide amylophosphoreux à l'état de pureté.

C'est un liquide huileux d'une densité supérieure à celle de l'eau. Récemment préparé, il est presque inodore; sa saveur est très-acide.

Exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en fournissant des produits qui brûlent avec une flamme très-fuligineuse, et en laissant un résidu d'acide phosphoreux qui se décompose lui-même, lorsque la température s'élève, en hydrogène phosphoré et acide phosphorique.

Récemment préparé, il se dissout entièrement dans l'eau pure; l'acide chlorhydrique le précipite de cette dissolution. J'ai remarqué qu'il refuse de se dissoudre dans l'eau lorsqu'on le précipite après l'avoir conservé pendant longtemps à l'état d'amylophosphite de soude. L'acide, préparé depuis quelque temps, ne se dissout jamais complétement dans l'eau. Cette dissolution s'altère d'ailleurs rapidement en se décomposant en alcool amylique et en acide phosphoreux.

L'acide amylophosphoreux est complétement soluble dans les alcalis, et dissout les carbonates alcalins avec effervescence.

Les dissolutions réduisent les sels d'argent.

Trois échantillons différents ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},5635$ de matière ont donné $0,8095$ d'acide CO^2 et $0,436$ d'eau.

II. $0^{gr},442$ ont donné $0,638$ d'acide CO^2 et $0,341$ d'eau.

III. $0^{gr},583$ ont donné $0,850$ d'acide CO^2 et $0,452$ d'eau.

IV. $0^{gr},610$ ont donné $0,886$ d'acide CO^2 et $0,466$ d'eau.

V. $1^{gr},014$, brûlés par l'oxyde de cuivre pur dans un courant d'oxygène, ont fourni $0,450$ d'acide phosphorique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul.
Carbone.........	39,17	39,34	39,75	39,60	"	39,21
Hydrogène.......	8,58	8,53	8,61	8,48	"	8,49
Phosphore.......	"	"	"	"	19,72	20,91
Oxygène.........	"	"	"	"	"	31,39
						100,00

ce qui s'accorde avec la formule

$$PHO^4, C^{10} H^{11} O, HO.$$

Les combinaisons que forme l'acide amylophosphoreux avec les bases sont peu définies et se décomposent très-facilement. Je n'ai pu obtenir les sels de potasse et de soude qu'à l'état gélatineux.

Le sel de baryte se dessèche dans le vide en une masse molle, déliquescente, très-soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. C'est un précipité cailleboteux qui, même à l'état sec, ne tarde pas à se décomposer et à répandre une odeur très-prononcée d'alcool amylique lorsqu'on le conserve à l'air humide.

Conclusions.

J'ai établi, dans ce Mémoire, les faits suivants :

1°. L'acide hypophosphoreux est un acide monobasique; les sels qu'il forme avec les bases retiennent tous 2 équivalents d'eau;

2°. L'acide phosphoreux est un acide bibasique;

3°. Les phosphites neutres retiennent au moins 1 équivalent d'eau, dont les éléments sont unis intimement à ceux de l'acide phosphoreux lui-même;

4°. L'acide phosphoreux a une grande tendance à former des sels acides qui renferment au moins 2 équivalents d'eau;

5°. Cet acide forme avec l'alcool ordinaire et l'alcool amylique des acides analogues à l'acide phosphovinique;

6°. Il s'unit à 2 molécules d'éther amylique pour forme l'éther amylophosphoreux;

7°. On retrouve, dans les combinaisons éthérées de l'acide phosphoreux, l'équivalent d'eau nécessaire à la constitution de cet acide.

De ces faits on peut déduire les conséquences théoriques suivantes :

Considérés d'après la théorie de Lavoisier, tous les acides du phosphore forment une série dont les différents termes dérivent les uns des autres par substitution. L'acide phosphoreux est de l'acide phosphorique dans lequel 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équival. d'hydrogène; dans l'acide hypophosphoreux, ce sont 2 molécules d'hydrogène qui ont pris la place de 2 molécules d'oxygène :

Acide phosphorique............. $PO^{5}+3HO$,
Acide phosphoreux.............. $P(HO^{4})+2HO$,
Acide hypophosphoreux.......... $P(H^{2}O^{3})+HO$.

Ces relations ressortent d'une manière tout aussi évidente, si l'on envisage les acides dont il s'agit d'après la théorie de Davy. On a alors :

ACIDES MONOBASIQUES.	ACIDES BIBASIQUES.	ACIDES TRIBASIQUES.
PHO^{6} Acide métaphosphorique.	$PH^{2}O^{7}$ Acide paraphosphorique.	$PH^{3}O^{8}$ Acide phosphorique.
$PH^{2}O^{5}$ Inconnu.	$PH^{3}O^{6}$ Acide phosphoreux.	"
$PH^{3}O^{4}$ Acide hypophosphoreux.	"	"

On voit que la quantité d'hydrogène demeure constante pour les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, et que le pouvoir basique de ces acides augmente avec la proportion d'oxygène. Si l'on admet que l'acide

hypophosphoreux dérive de l'acide métaphosphorique, on s'explique aisément pourquoi il ne renferme qu'une seule molécule d'hydrogène capable d'être remplacée par un métal; de même que l'on comprend que l'acide phosphoreux dérivant d'un acide bibasique puisse renfermer deux molécules d'hydrogène basique.

Il semblerait, d'après cela, que la théorie de Davy se prête mieux que celle de Lavoisier à l'explication des faits qui sont consignés dans ce Mémoire. Les formules

$$PH^3O^4,\ PH^3O^6\ \text{et}\ PH^3O^8,$$

qui représentent les acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, sont d'ailleurs indépendantes de toute hypothèse sur l'arrangement intime des molécules; et aujourd'hui, où les questions moléculaires sont encore entourées de tant d'obscurité, il convient peut-être de préférer la notation la plus simple, celle qui est, en définitive, l'expression directe des analyses.

ÉTUDE

D'un phénomène observé dans les fabriques de carbonate de plomb;

PAR M. PAYEN.

Dans les fosses où, durant trente à quarante jours, le plomb s'oxyde et se carbonate sous les influences combinées de l'air, de la température, des vapeurs d'eau, d'acides acétique, carbonique, du carbonate d'ammoniaque, etc., les poutrelles en chêne et les planches en bois blanc ou sapin qui séparent les couches, éprouvent une altération profonde que tous les manufacturiers considèrent comme une véritable carbonisation.

Les bois, en effet, présentent, après avoir servi huit ou dix fois, les caractères extérieurs du charbon : noirs ou bruns, légers, cassant sous le moindre effort, ils brûlent presque sans flamme.

Malgré toutes ces apparences, je jugeai, d'après mes observations précédentes sur la composition immédiate et les altérations du bois, que le produit de l'altération spéciale dans les fosses à céruse devait être plus complexe qu'on ne l'avait supposé.

Guidé par ces inductions, je parvins bientôt à constater les faits suivants :

1°. Le produit appelé *charbon des fosses à céruse* ne contient aucune quantité de charbon libre.

2°. Dans ce produit, la matière incrustante des fibres ligneuses a été transformée en une substance brune, soluble dans l'eau ; cette substance contient de l'ammoniaque en combinaison : elle est précipitée par les acides ; et en trois autres matières solubles dans les alcalis d'où on les isole, par les acides et par des dissolvants spéciaux.

En faisant réagir successivement et jusqu'à épuisement complet l'éther, l'eau, l'ammoniaque, la potasse, etc., sur un des échantillons du charbon des cérusiers, on obtient les produits suivants :

Matière grasse dissoute par l'éther	0,20
Substance brune soluble dans l'eau	22,55
Substance brune dissoute par l'eau ammoniacale	21,45
Substance brune dissoute par solution bouillante de potasse	39,00
Tissu végétal altéré	9,80
Acétate d'ammoniaque	1,00
Sable, sel de potasse, matière terreuse, phosphate de chaux, sulfure de plomb	6,30
	10000

Les quatre premières substances sont dissoutes par la solution bouillante de potasse caustique.

Un morceau de sapin, altéré sous les mêmes influences, différait surtout par les proportions des substances solubles dans l'éther et l'alcool : épuisé successivement par ces liquides, à l'aide d'un appareil à distillation et filtration continues, il donna une matière grasse qui, lavée, séchée et traitée par l'alcool, céda une autre substance presque aussi consistante que la cire, fusible au-dessous de 78 degrés,

surnageant l'eau chaude, brûlant avec une flamme très-lumineuse.

Après l'épuisement par l'éther, le même bois, traité par l'alcool, donna une matière brune, de consistance grasse, cristallisable, très-fusible. On obtint ainsi de 49 grammes, par l'éther, 0,795, dont l'eau enleva 0,435; les 0,360 restant furent divisés en

	0,231 de substance ayant une consistance de cire	0,47 pour 100.
l'extraction par l'alcool directement	0,129 de matière grasse dissoute par l'alcool bouillant..	1,79 p. 100.
	0,750 de mat. grasse cristallis.	
	1,110	7,26

3°. Les cellules primitives du bois, moins fortement altérées dans le même produit, résistent à l'eau et aux solutions alcalines, en sorte que leur coupe transversale offre, sous le microscope, l'aspect d'un tissu peu ou point incrusté.

4°. La cellulose translucide, qui forme la base de ces restes de tissus, est altérée; cependant elle offre les caractères des parois périphériques des tissus végétaux, de la cuticule et des cellules épidermiques par exemple, qui, injectées comme elle de matière azotée, résistent à l'action de l'acide sulfurique en présence de l'iode donnant alors une coloration orangée, sans développer ultérieurement la couleur bleue ou violette qui caractérise la cellulose pure.

5°. L'ensemble de ces matières constitue le *charbon* des cérusiers.

6°. L'azote s'y trouve en partie combiné sous la forme d'ammoniaque qui s'en dégage abondamment à une température de 130 degrés; donc cette température, et à plus forte raison celle de la carbonisation proprement dite, n'ont pu être atteintes dans les fosses.

7°. D'après les analyses élémentaires faites sur une pou-

trelle en chêne ainsi altérée, le *charbon des cérusiers* se composerait (1) :

Carbone...........	54,65
Hydrogène..........	4,77
Oxygène...........	32,48
Azote..............	8,10

Il différerait du bois de chêne par une proportion de carbone plus forte, relativement à l'hydrogène et à l'oxygène, et par une proportion d'azote beaucoup plus considérable encore.

Cette composition s'expliquerait par la formation de plusieurs acides bruns contenant une grande partie du carbone et de l'oxygène du bois, et la combinaison de ces acides bruns avec l'ammoniaque émanée du fumier; enfin, elle résulterait de la combustion d'une partie de l'hydrogène et de l'élimination d'une certaine quantité des principes qui constituent l'eau.

Nous venons de voir par les résultats des analyses que la substance organique examinée contient plus de carbone et moins d'hydrogène que les bois; mais, pour se faire une idée plus exacte de cette composition, il convient de la séparer en deux parties distinctes : d'un côté, l'azote sous forme d'ammoniaque; de l'autre, les trois autres compo-

(1) *Détail des analyses du charbon des fosses à céruse.*

Substance séchée à l'étuve...... 1,444 }
Perte dans le vide à 100 degrés.. 0,108 } Eau..... 7,47 pour 100.

Détermination des cendres.

412 milligrammes ont donné 26 :: 100 : 6,30.

Détermination de l'azote.

Matière séchée dans le vide, 897 milligrammes.
Vol. azote... 60 centim. cubes, $t = +21$, $P = 75,8$.
D'où azote pour 100 de la substance sèche..... 7,59
azote pour 100 de la matière organique... 8,10

Analyse pour déterminer le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

I. 692 milligrammes de matière ont donné 1,325 d'acide carbonique et 280 d'eau; ce qui correspond à 361,3 de carbone et 31 d'hydrogène.

On déduit de ces nombres et de la précédente détermination d'azote la composition ci-dessus indiquée.

sants élémentaires; on arrive alors aux résultats suivants :

C..................................	54,65
H = 4,77 — 2,8 (hyd. de l'ammoniaque)...	1,97
O..................................	32,48
	89,10

ou, en centièmes :

Carbone..............	61,34
Hydrogène............	2,21
Oxygène..............	36,45
	100,00

Cette composition, riche en carbone, et offrant un grand excès d'oxygène relativement à l'hydrogène, doit se rapprocher beaucoup de la composition moyenne des trois acides bruns, et peut-être l'un d'eux contenant moins d'hydrogène serait-il peu éloigné de contenir les éléments de l'acide oxalique.

Le défaut de temps ne m'a pas encore permis de faire cette recherche; j'ai voulu du moins reconnaître si la combinaison soluble dans l'eau, et formant 0,2145 du *charbon* brut ou 0,2584 des trois matières brunes, contiendrait une partie notable de l'ammoniaque; telle fut effectivement la conclusion de l'analyse suivante :

Substance brune extraite par l'eau séchée à 100 degrés dans le vide..............	$315^{mill},5$
Volume d'azote......................	32^{cc}
Température........................	+ 21°
Pression............................	76^{m}.

D'où 100 de matière ont donné 11,8 d'azote et sont représentés par 85,7 d'acide brun et 14,3 d'ammoniaque.

Applications des résidus des fosses des cérusiers.

Ayant constaté que les acides bruns constituant le charbon des cérusiers sont en partie combinés avec de l'ammoniaque, j'ai pensé qu'il serait possible d'extraire cette base au moyen d'un acide.

En effet, 200 grammes de *charbon* provenant de planches de sapin devenus bruns et friables, traités en poudre par 500 centimètres cubes d'eau contenant 20 grammes d'acide chlorhydrique, puis épuisés par des lavages à l'eau,

donnèrent, après des évaporations successives, 24 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé, imprégné de la matière brune soluble dans l'eau.

Ainsi, le bois altéré dans les fosses pourrait donner jusqu'à 12 pour 100 de son poids de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce résidu des fabriques de céruse serait donc une sorte de matière première dont on extrairait facilement des produits ammoniacaux; ceux-ci, préparés comme nous venons de le dire, seraient directement applicables à certains usages, et notamment comme engrais pour l'agriculture.

On pourrait aussi obtenir l'ammoniaque plus pure en traitant en vases clos, à la température de l'ébullition, la matière pulvérisée par la chaux ou la potasse, et recueillant la vapeur ammoniacale dans de l'acide sulfurique.

Fumier extrait des fosses.

Ce fumier, dans sa fermentation active durant trente à quarante jours, a perdu les produits quaternaires de la décomposition partielle des matières azotées; et d'un autre côté, certains produits dépourvus d'azote, tels que l'acide carbonique: la matière brune a d'ailleurs fixé une certaine quantité d'ammoniaque.

Parmi ces réactions, les unes enlèvent des composés azotés, les autres enlèvent des matières exemptes d'azote; il y a donc des effets qui se compensent. Afin de constater le résultat définitif, j'ai déterminé la proportion d'azote dans la matière première et dans le résidu, l'un et l'autre à l'état sec. Voici les nombres de l'analyse.

	Substance sèche employée.	Volume d'azote.	Pression.	Température.	Cendres.	Azote pour 100 de matière organique.
Fumier des chevaux..........	milligr. 493	cc 9,00	gr 74,56	o 16,5	gr 0,275	gr 2,876
Fumier des fosses à céruse......	581	9,25	75,90	8,0	0,167	2,330

Il y a, comme on le voit, peu de différence entre les proportions des matières azotées de ces deux matières. Cependant les effets dans l'agriculture diffèrent beaucoup et on le conçoit : car le fumier normal contenant des substances organiques facilement altérables fournira aux plantes des composés ammoniacaux volatils; tandis que le résidu tiré des fosses, privé des substances le plus facilement altérables, fournira en un temps égal de faibles quantités de vapeurs alcalines.

Les résidus des fosses à céruse trouvent parfois une autre application dans laquelle leur valeur réelle dépasse celle du fumier ordinaire; c'est lorsqu'il s'agit de garantir contre les gelées certaines cultures maraîchères qui se pratiquent en grand pour les approvisionnements des villes, et qui s'étendent de plus en plus avec l'établissement des chemins de fer.

On conçoit, en effet, que les fumiers des fosses n'ayant perdu aucune de leurs parties solides, mais seulement les matières organiques molles ou liquides, présentent à poids égal beaucoup plus de surfaces, et produisent, dans la couche qui recouvre des pieds d'artichauts par exemple, l'effet d'un plus grand nombre d'écrans entre le sol et les espaces supérieurs : le rayonnement de la terre est donc mieux arrêté et les effets de la gelée retardés plus longtemps.

Il suffirait, au reste, d'ajouter à ces résidus une certaine quantité de matières très-altérables, de l'urine par exemple, qu'ils absorberaient facilement, pour déterminer les réactions propres aux engrais, et utiliser, au profit des plantes, les substances azotées qu'ils recèlent encore.

Des phénomènes analogues à ceux qui altèrent les bois et la paille du fumier des fosses me semblent devoir se produire encore dans les masses des feuilles de tabac mises en fermentation, pour préparer le tabac à priser; je m'occupe de vérifier cette supposition.

Les résultats des observations ci-dessus ne s'accorderaient avec aucune des hypothèses généralement admises sur les altérations connues des bois, telles, par exemple, qu'elles se trouvent indiquées dans la dernière édition (1844) de la *Chimie* de M. Liebig appliquée à la physiologie.

Ils m'ont paru pouvoir aussi conduire à une théorie toute différente de celle adoptée par ce savant chimiste, relativement à l'action de l'acide sulfurique concentré sur le bois; tandis qu'il admet une simple élimination d'eau mettant le carbone à nu, je devais croire aux réactions suivantes: 1° désagrégation par une transformation de la cellulose en dextrine; 2° dissolution de celle-ci et d'une partie des matières azotées; 3° soustraction d'eau des matières incrustantes, mais non en totalité; et 4° production d'acides bruns plus d'une petite quantité d'acide sulfureux et d'eau par la réaction de l'excès d'hydrogène du bois sur l'acide sulfurique.

Tous ces phénomènes ont effectivement eu lieu en laissant réagir à froid l'acide sulfurique concentré sur le bois de chêne divisé, sec; il ne s'est encore trouvé là aucune quantité de charbon libre, car les acides bruns insolubles dans l'eau se sont unis à l'ammoniaque dont j'ai essayé la réaction pour former des composés totalement solubles.

L'acide sulfurique, dans ces circonstances, détermine la formation des produits dont les propriétés, variables avec la durée du contact, méritent une étude approfondie : au bout d'une heure, le mélange liquide coloré en brun-rouge est presque entièrement soluble dans l'eau; lorsque la réaction a duré de quinze à dix-huit heures, le mélange de couleur plus foncée est précipité abondamment en flocons bruns par un excès d'eau; après un contact durant trente-six heures, le liquide plus visqueux, de couleur plus brune, précipité par l'eau, laisse déposer des flocons bruns qui, lavés et broyés, se dissolvent en grande partie dans l'ammoniaque; si l'on ajoute à ce mélange une solution de potasse,

il s'en sépare des flocons caillebotés que la température de 90 à 95 degrés réunit en une masse albuminiforme nageant dans le liquide diaphane ainsi clarifié.

Lorsque enfin on prolonge le contact de l'acide concentré durant soixante heures, le mélange graduellement épaissi se prend en une masse noire offrant l'aspect d'une gelée consistante.

L'étude attentive de la réaction de l'acide sulfurique moins concentré donnera sans doute quelques notions utiles sur la préparation du charbon sulfurique de garance, produit dans lequel, très-probablement, il n'existe pas de charbon isolé.

RECHERCHES

Sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien;

PAR M. J. ISIDORE PIERRE.

(Extrait d'une thèse de Chimie.)

Chargé par M. Berthier de l'entretien de la collection des produits du laboratoire de l'École royale des Mines, j'ai fixé, dans ces derniers temps, mon attention d'une manière toute spéciale sur l'étude des sels doubles, et particulièrement sur les sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien (oxydes de magnésium, de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse et de fer).

On sait depuis très-longtemps que cette classe de sels doubles joue un rôle très-important dans l'analyse chimique, par les perturbations qu'ils introduisent souvent dans l'action ordinaire des réactifs; cependant quelques-uns d'entre eux sont encore bien peu connus.

Le nombre de ces composés augmente tous les jours, et vouloir citer tous les travaux qui s'y rapportent directement ou indirectement, ce serait vouloir citer presque tous les chimistes.

La préparation de ces composés se fait, en général, avec l plus grande facilité, en mélangeant ensemble des dissolution équivalentes des deux sels que l'on veut combiner. Presque tous se font remarquer par leurs belles formes cristallines.

J'ai choisi de préférence, pour premier objet d'études, les sulfates doubles et les chlorures doubles, parce qu'ils sont les plus faciles à obtenir et à analyser, et qu'ils sont par conséquent les plus propres à mettre en évidence les relations d'analogie, les rapports caractéristiques de composition qui peuvent exister entre les divers groupes de composés analogues formés par ces différents oxydes.

L'étude des sulfates, surtout, offrait un intérêt tout particulier, en ce qu'elle devait permettre de vérifier ou d'infirmer les conclusions de M. Graham, relativement à ce qu'il a désigné sous le nom d'*eau saline*.

Ce chimiste avait cru remarquer, comme l'on sait, 1° que dans les sulfates de zinc, de magnésie, de fer, de manganèse, de cuivre, de nickel et de cobalt, l'un des équivalents d'eau ne peut être éliminé qu'à une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour chasser les autres; 2° que cet équivalent peut être remplacé par 1 équivalent d'un autre sel, de manière que le sel double formé contient 1 équivalent d'eau de moins que si chacun des deux sulfates simples eût apporté toute son eau de cristallisation dans la molécule du sel double qui résulte de leur combinaison.

Comme les résultats que j'ai obtenus ne confirment pas les vues du célèbre chimiste anglais, j'ai cru devoir rapporter avec quelques détails, dans le cours de ce Mémoire, les analyses que j'ai faites sur cette intéressante classe de composés.

Sulfate neutre de zinc (cristallisé au-dessous de 15 degrés).

Ce sulfate a été préparé en traitant du zinc pur par de l'acide sulfurique pur, en léger excès, et faisant cristalliser plusieurs fois de suite en rejetant les eaux mères à chaque

fois, pour éviter que les cristaux fussent imprégnés superficiellement d'acide sulfurique. Toutes ces opérations ont été faites à froid.

Pour doser l'acide sulfurique, on a dissous le sulfate dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et précipité par le chlorure de barium, puis fait bouillir, filtré à chaud et lavé avec soin à l'eau bouillante, jusqu'à cessation de précipité des eaux de lavage par le nitrate d'argent.

Sulfate employé	5,704 gr
Sulfate de baryte obtenu	4,664
Équivalant à	1,603 d'acide sulfurique réel.

Pour doser le zinc, on a calciné fortement et longtemps dans un creuset de platine ouvert, 3gr,798 du même sel, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'ammoniaque pour faciliter le dégagement de l'acide sulfurique. On a trouvé ainsi pour résidu 1gr,092 d'oxyde de zinc.

On en déduit, pour la composition de ce sel en centièmes :

Acide sulfurique	28,10
Oxyde de zinc	28,75
Eau pour différence	43,15

La formule

$$SO^3, ZnO ; 7HO$$

donnerait :

Acide sulfurique	27,87
Oxyde de zinc	28,45
Eau	43,72

Le léger excès des deux premiers éléments trouvés par l'expérience peut être attribué à la facilité avec laquelle le sulfate de zinc s'effleurit pendant qu'on le comprime entre des doubles de papier joseph pour le dépouiller de l'eau mécaniquement interposée. On a fait un dosage direct de l'eau, et l'on a trouvé que 0gr,897 de sulfate, chauffé pendant très-longtemps à 110 degrés, sous l'influence d'un courant d'air sec ont perdu 0,391 ou 43,60 pour 100, c'est-à-dire la totalité de leur eau. Cette expérience est tout à fait en désaccord avec celle de M. Graham, qui avait annoncé que le septième équivalent d'eau exige une température de 204,2 degrés centigrades.

Sulfate neutre de zinc (cristallisé au-dessus de 35 degrés).

On le prépare facilement en dissolvant dans l'eau distillée le sulfate à 7 équivalents d'eau, chauffant et évaporant à 40 ou 50 degrés, jusqu'à ce qu'il se forme des rudiments de cristaux; alors on laisse tomber très-lentement la température à 35 degrés dans une étuve, on décante les eaux mères, et l'on sèche rapidement les cristaux après les avoir lavés avec une très-petite quantité d'eau à 35 ou 40 degrés.

C'est un sel qui fond, comme l'autre, dans son eau de cristallisation, mais il ne devient pas fluide comme ce dernier; il reste toujours un peu pâteux.

Composition.

I. $2^{gr},591$ de ce sulfate ont donné 2,403 de sulfate de baryte, équivalant à 0,826 d'acide sulfurique, ou 31,88 pour 100.

II. $2^{gr},868$ du même sel, calcinés fortement et longtemps dans un creuset de platine, jusqu'à ce que le poids restât constant dans deux pesées consécutives, ont donné 0,926 d'oxyde de zinc, ou 32,30 pour 100.

On avait, comme dans l'analyse précédente, ajouté de temps en temps quelques gouttes d'ammoniaque dans le creuset, pour faciter le dégagement des dernières traces d'acide sulfurique.

Si nous comparons ces résultats de l'expérience avec ceux que donnerait la formule

$$ZnO, SO^3; \; 5HO,$$

nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Oxyde de zinc	"	32,30	32,12
Acide sulfurique	31,88	"	31,98
Eau	"	35,82	35,90

C'est donc un sulfate à 5 équivalents d'eau.

Sulfate double de zinc et de potasse.

On l'obtient facilement, en mélangeant ensemble, des dissolutions chaudes de bisulfate de potasse et de sulfate de zinc, contenant la potasse et le zinc dans le rapport d'équivalent à équivalent, et faisant cristalliser ensuite.

Le sulfate double de zinc et de potasse cristallise en belles tables parallélogrammiques, très-minces, d'un blanc de lait;

il est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau bouillante, mais beaucoup moins soluble dans l'eau froide, puisqu'il cristallise abondamment par le refroidissement d'une dissolution bouillante, même incomplétement saturée.

Exposé graduellement à une température de 180 à 200 degrés, il s'effleurit sans fondre dans son eau de cristallisation, qu'il perd complétement et assez rapidement à cette température.

Composition.

I. 3gr,053 de sel ont donné 3,097 de sulfate de baryte équivalant à 1,065 d'acide sulfurique, soit 34,85 pour 100.

II. 3gr,958 de sel ont donné 4,023 de sulfate de baryte équivalant à 1,383 d'acide sulfurique, ou 34,94 pour 100.

III. 3gr,4925 du même sel, précipités par le carbonate de potasse dans une liqueur bouillante, ont donné 0,624 d'oxyde de zinc, soit 17,86 pour 100.

IV. 3gr,4995 du même sel ont donné 0,630 d'oxyde de zinc, ou 18 pour 100.

V. Enfin, 1gr,222 ont perdu par dessiccation 0,336 ou 27,49 pour 100 d'eau.

Si nous comparons ces résultats avec ceux que donnerait le calcul, d'après la formule

$$ZnO, SO^3; \; KaO, SO^3 + 7HO,$$

voici ce que nous trouvons :

	Analyses.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
Acide sulfurique.....	34,85*	34,94*	"	"	"	34,77
Oxyde de zinc........	"	"	17,86*	18,00*	"	17,46
Potasse.............	20,52	20,56	"	"	"	20,46
Eau................	"	"	"	"	27,49*	27,32

L'accord est parfait, si l'on tient compte des incertitudes inhérentes aux valeurs des poids d'équivalents.

On peut remarquer ici que le sulfate de zinc a conservé les 7 équivalents d'eau qu'il contient à l'état de liberté.

Sulfate de zinc et d'ammoniaque.

On se le procure facilement en mélangeant ensemble des dissolutions de sulfate de zinc et de sulfate d'ammoniaque en proportions atomiques, et faisant cristalliser.

(*) Les nombres marqués d'une astérisque sont ceux que l'on a trouvés directement.

Le sulfate double de zinc et d'ammoniaque cristallise en rhomboèdres assez volumineux, qui, exposés à l'air, éprouvent assez promptement un commencement d'efflorescence. Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, abandonne peu à peu cette dernière et se décompose.

Composition.

I. 2gr,425 de sel ont donné 2,705 de sulfate de baryte, correspondant à 0,9379, ou 38,64 pour 100 d'acide sulfurique.

II. 2gr,988 de sel ont donné 0,5825 d'oxyde de zinc, ou 19,49 pour 100.

III. 1gr,491 du même sel ont donné 1,684 de sulfate de baryte correspondant à 0,5788 d'acide sulfurique, ou à 38,82 pour 100.

Comparant ces résultats avec ceux que l'on déduirait de la formule

$$ZnO, SO^3; \ AzH^4O, SO^3 + 7HO,$$

on trouve :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Calcul.
Oxyde de zinc	19,39	19,48	19,49*	19,22
Acide sulfurique	38,64*	38,82*	"	38,26
Oxyde d'ammonium	12,60	12,65	"	12,49
Eau	29,37	"	"	30,04

La petite différence que l'on observe pour l'eau, et la surcharge légère pour les autres éléments, peut être attribuée à un commencement d'efflorescence pendant les manipulations préalables qui ont précédé l'analyse ; cela est d'autant plus probable, que l'analyse n° 2, dont la matière a été pesée après celle du n° 1, et exposée à l'air pendant l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre les deux pesées, donne des résultats qui s'écartent plus des résultats calculés que ceux de l'analyse n° 1.

Sulfate double de zinc et de magnésie.

On admet généralement que ces deux sulfates peuvent se combiner en toutes proportions. J'ai pensé qu'il ne serait pas sans quelque intérêt de chercher à obtenir le sulfate double formé de 1 équivalent de chacun des sulfates simples ; cette question avait pour moi un autre intérêt. J'avais remarqué, dans les autres sulfates doubles que j'avais analy-

sés, que le sulfate de zinc portait, dans ces composés, ses 7 équivalents d'eau. Si le sulfate de magnésie jouissait de la même propriété et si l'on pouvait obtenir le sulfate double équivalent à équivalent, le sel double devait contenir 14 équivalents d'eau. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Pour obtenir ce composé, il suffit de mélanger des dissolutions des deux sels équivalent à équivalent et de faire cristalliser.

On obtient ainsi de fort beaux prismes rhomboïdaux obliques qui, par la pression, se subdivisent en aiguilles d'une extrême finesse. Ces prismes s'implantent sous des angles d'environ 118 et 72 degrés.

Chauffé *brusquement*, le sulfate double de zinc et de magnésie fond dans son eau de cristallisation vers 100 ou 120 degrés, et perd alors une partie de cette eau. A 200 degrés, il en retient encore 2 équivalents, qu'on ne peut lui enlever que vers 250 ou 260 degrés.

Chauffé lentement et progressivement, ce même sel peut s'effleurir sans fondre dans son eau de cristallisation ; on peut ainsi le priver de la totalité de son eau sans lui faire éprouver de fusion ; seulement il s'agglutine un peu.

Composition.

I. 2^{gr},288 de sel ont donné 2,016 de sulfate de baryte équivalant à 0,693, ou 30,29 pour 100 d'acide sulfurique.

II. Dans une seconde analyse, 2^{gr},462 du même sel ont donné 2,189 de sulfate de baryte équivalant à 0,752 ou 30,54 pour 100 d'acide sulfurique.

III. Chauffés à 200 degrés, et maintenus à cette température jusqu'à ce que le poids cessât de varier, 1^{gr},703 ont perdu 0,6645, ou 39,02 pour 100 d'eau.

IV. Chauffé à 250 degrés avec les mêmes précautions, le même sel a perdu 0,8025, ou 47,12 pour 100 d'eau.

Pour doser le zinc, on a précipité, dans une dissolution aqueuse légèrement ammoniacale et additionnée d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, 2^{gr},292 de sel par le sulfhydrate d'ammoniaque qui n'a précipité que le zinc à l'état de sulfure ; on a bien lavé avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate ; le sulfure a été mis en digestion dans l'acide chlorhydrique concentré, qui a redissous le zinc, et

l'on a ensuite précipité ce dernier par le carbonate de potasse dans une dissolution bouillante. Le précipité bien lavé et calciné pesait $0^{gr},334$, représentant 14,58 pour 100 d'oxyde de zinc. Pour doser la magnésie, on a traité par l'acide chlorhydrique la liqueur sulfurée provenant de l'opération précédente, puis filtré, pour séparer le soufre, après quoi on a évaporé à sec et calciné légèrement à différentes reprises, en ajoutant à chaque fois quelques gouttes d'acide sulfurique, puis finalement pesé le sulfate de magnésie obtenu. On a trouvé, de cette manière, $0^{gr},624$ de sulfate de magnésie équivalant à $0^{gr},4406$ d'acide sulfurique et 0,1834 de magnésie, ou 8 pour 100.

V. Dans $2^{gr},453$ de sel provenant d'une seconde cristallisation du liquide qui avait donné les précédents cristaux, on a obtenu 0,360 d'oxyde de zinc, ou 14,68 pour 100, 0,5735 de sulfate de magnésie; d'où 0,195 de magnésie, ou 7,95 pour 100.

VI. $5^{gr},919$ de ce dernier sel ont donné 5,285 de sulfate de baryte correspondant à 1,814 d'acide sulfurique, ou 30,49 pour 100.

En comparant ces divers résultats avec ceux de la formule

$$ZnO, SO^3 MgO, SO^3 + 14HO,$$

on trouve :

	Par l'expérience.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul.
Oxyde de zinc.......	"	"	"	14,58	14,68	"	15,07
Acide sulfurique....	30,29	30,54	"	"	"	30,49	30,02
Magnésie....	"	"	"	8,00	7,95	"	7,74
Eau...............	"	"	47,12	"	"	"	47,17

Il est assez difficile, dans des recherches analytiques de ce genre, de trouver un accord plus parfait entre l'expérience et le calcul.

Le sel chauffé à 200 degrés a pour formule

$$ZnO, SO^3; \ MgO, SO^3 + 10HO;$$

car l'expérience donne 39,02 pour 100 d'eau; le calcul donne 38,94.

Sulfate double de zinc et de magnésie (cristallisé au-dessus de 35 degrés).

On l'obtient facilement en opérant comme pour le sulfate neutre de zinc.

Composition.

I. 3^{gr},865 de sel ont donné 3,913 de sulfate de baryte correspondant à 1,344 d'acide sulfurique, ou 34,77 pour 100.

II. 1^{gr},877 ont donné 0,325 d'oxyde de zinc ou 17,14 pour 100, et 0,513 de sulfate de magnésie correspondant à 9,20 de magnésie.

III. 1^{gr},102 du même sel ont perdu 0,4295 d'eau, ou 38,97 pour 100.

Comparant ces résultats avec ceux de la formule

$$ZnO, SO^3; \quad MgO, SO^3 + 10\,HO,$$

on trouve :

	Calcul.	Par l'expérience. I.	II.	III.
Oxyde de zinc............	17,42	17,45	17,14*	"
Acide sulfurique.........	34,69	34,77*	"	"
Magnésie	8,94	8,96	9,20*	"
Eau......................	38,94	38,82	"	38,97*

Il est impossible de conserver le moindre doute sur l'exactitude de la formule

$$ZnO, SO^3; \quad MgO, SO^3 + 10\,HO,$$

pour représenter le sel en question.

Nitrate neutre de zinc.

On le prépare très-facilement en traitant du zinc par de l'acide nitrique convenablement étendu.

C'est un sel très-déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Chauffé à une douce chaleur, il fond vers 50 degrés dans son eau de cristallisation, qu'il abandonne complétement à une température de 105 degrés dans un courant d'air sec, continué suffisamment longtemps.

Composition.

Pour l'analyser, on l'a bien desséché entre plusieurs doubles de papier joseph, en le comprimant fortement jusqu'à ce qu'il cessât de tacher le papier.

On a dosé le zinc à l'état d'oxyde par calcination et l'eau par expulsion, à une température de 105 degrés, au moyen d'un courant d'air sec prolongé suffisamment longtemps.

I. 2gr,003 de matière ont donné 0,544 d'oxyde de zinc, ou 27,16 pour 100.
II. 2gr,5645 du même sel ont perdu 0,926 d'eau, ou 36,11 pour 100.

On a fait cristalliser de nouveau l'eau mère des premiers cristaux, et les cristaux soumis à l'analyse ont donné les résultats suivants :

III. 2gr,5235 ont donné 0,6845 d'oxyde de zinc, ou 27,11 pour 100.
IV. 1gr,049 ont perdu 0,380 d'eau, ou 36,22 pour 100.

On s'est assuré, par la potasse, que le sel ne contenait pas de nitrate d'ammoniaque.

Si nous comparons maintenant les résultats de l'analyse avec ceux que donnerait la formule

$$ZnO,\ AzO^5 + 6HO,$$

nous trouvons :

		Observé.			
	Calculé.	I.	II.	III.	IV.
Oxyde de zinc....	27,13	27,16	"	27,11	"
Acide nitrique....	36,49	"	"	"	"
Eau.............	36,38	"	36,11	"	36,22

Il m'a été jusqu'à présent impossible d'obtenir le nitrate double de zinc et de potasse, ou celui de zinc et d'ammoniaque; je n'ai pu obtenir que des mélanges en proportions extrêmement variables.

Chlorure double de zinc et de potassium.

On l'obtient très-facilement en mélangeant les deux sels en dissolution dans l'eau, dans le rapport de 1 équivalent à 1 équivalent, et faisant ensuite cristalliser très-lentement.

C'est un composé extrêmement soluble, il suffit de son poids d'eau pour le dissoudre à la température ordinaire; l'eau bouillante paraît le dissoudre en toutes proportions.

Il cristallise de sa dissolution aqueuse en petites lamelles fibreuses trop irrégulières pour qu'il m'ait été possible d'en reconnaître la forme. Ces cristaux sont anhydres. Exposé à une température graduellement croissante, il décrépite d'abord, puis fond à une température d'environ 200 degrés. Au rouge sombre, il commence à laisser dégager des vapeurs assez épaisses, consistant probablement en chlorure anhydre de zinc.

Composition.

Comme ce composé est très-hygrométrique, il faut beaucoup de précautions pour en faire une analyse exacte.

Après l'avoir bien desséché entre des feuilles de papier de soie préalablement chauffées et bien desséchées, on l'a réduit en poudre très-fine et exposé à une température de 80 à 100 degrés, entre des feuilles de papier de soie bien sèches, pendant cinq ou six heures. On lui a fait perdre ainsi 1 ou 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'eau mécaniquement interposée. On pesait ensuite rapidement.

I. 1gr,529 de matière ont donné 0,440 d'oxyde de zinc ou 0,3525 de métal; soit 22,87 pour 100 (*).

II. 1gr,260 du même sel ont donné 2,523 de chlorure d'argent, correspondant à 0,623, ou 49,45 de chlore.

III. 1gr,6185 ont donné 3,247 de chlorure d'argent; d'où 0,8015 de chlore, ou 49,52 pour 100.

IV. 2gr,0635 de sel provenant d'une seconde cristallisation ont donné 4,1395 de chlorure d'argent, équivalant à 1,0214 de chlore, ou 49,50 pour 100.

V. 2gr,4155 du même sel ont donné 4,8655 de chlorure d'argent; d'où 1,2005 de chlore, ou 49,70 pour 100.

VI. 1gr,479 du même sel ont donné 0,414 d'oxyde de zinc, équivalant à 0,3325 de métal, ou 22,49 pour 100.

Comparant maintenant les résultats de ces diverses analyses avec ceux qu'on déduirait par le calcul de la formule

ZnCh, KCh,

on trouve :

	Calculé.	Expériences. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Zinc........	22,69	22,87*	22,53	22,56	22,55	22,64	22,49*
Chlore......	49,77	"	49,45*	49,52*	49,50*	49,70*	"
Potassium...	27,54	"	27,36	27,40	27,39	27,50	"

Chlorure double de zinc et d'ammonium.

On l'obtient avec la plus grande facilité en mélangeant ensemble des quantités équivalentes de chlorure de zinc et de sel ammoniac, et faisant cristalliser.

C'est un sel très-légèrement déliquescent, très-soluble

(*) Pour doser le zinc, on a transformé le chlorure en nitrate, puis ensuite précipité par le carbonate de potasse dans une liqueur bouillante, etc.

dans l'eau froide et encore plus dans l'eau bouillante; il cristallise en gros cristaux qui paraissent se rapporter au prisme oblique à base rhombe.

Chauffé brusquement au-dessus de 150 degrés, il fond bientôt, puis se décompose en dégageant d'épaisses vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque mélangées d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc, et il laisse un résidu d'oxyde de zinc dont la proportion varie avec la rapidité de la décomposition.

Composition.

Pour doser le zinc, on a transformé le chlorure en nitrate et calciné ce dernier; le chlore a été dosé à l'état de chlorure d'argent.

I. 2gr,196 de matière ont donné 5,2145 de chlorure d'argent, équivalant à 1,2895 de chlore, ou 58,72 pour 100.

II. 2gr,697 de sel provenant d'une autre cristallisation ont donné 6,391 de chlorure d'argent, équivalant à 1,5804 de chlore, ou 58,60 pour 100.

III. 2gr,240 du premier sel ont donné 0,750 d'oxyde de zinc, correspondant à 0,601 de zinc, ou 26,83 pour 100.

IV. 2gr,510 du dernier sel ont donné 0,8285 d'oxyde de zinc, 0,6642 de zinc, ou 26,46 pour 100.

Comparant les résultats de l'analyse avec ceux que le calcul donnerait d'après la formule

$$Zn\,Cl,\ Az\,H^4Cl,$$

on trouve :

		Expériences.			
	Calcul.	I.	II.	III.	IV.
Chlore..............	58,52	58,72*	58,60*	"	"
Zinc................	26,62	26,71	26,66	26,83*	26,46*
Ammonium.........	14,86	14,91	14,88	"	"

Sulfate neutre de cuivre cristallisé au-dessus de 25 degrés centigrades.

I. 2gr,8251 de matière ont donné 2,6535 de sulfate de baryte correspondant à 0,911 d'acide sulfurique, ou 32,24 pour 100.

II. 3gr,7677 de sulfate ont donné 1,1963 d'oxyde de cuivre, ou 31,75 pour 100.

III. 1gr,002 du même sel ont perdu par dessiccation 0,35975, ou 35,90 pour 100. La dessiccation a été faite dans un courant d'air sec à 114 degrés, prolongé pendant dix-sept heures.

En comparant les nombres qui précèdent avec ceux que l'on déduirait de la formule

$$CuO,\ SO^3;\ 5HO,$$

On arrive aux résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique....	32,24*	"	"	32,14
Oxyde de cuivre.....	31,89	31,75*	"	31,79
Eau...............	"	"	35,90*	36,07
				100,00

C'est donc un sulfate à 5 équivalents d'eau.

Dans l'analyse d'un sel provenant d'une autre préparation, on a obtenu pour 5gr,106 de sulfate de cuivre 4,749 de sulfate de baryte, correspondant à 32,03 d'acide sulfurique. 0gr,847 du même sel ont perdu par dessiccation 0,306 d'eau, ou 36,16 pour 100. Quelque soin que j'aie pris, je n'ai pu obtenir le sulfate $CuO, SO^3; 7HO$. Il est très-possible qu'il exige, pour sa formation, des conditions de température dans lesquelles je ne me suis pas trouvé.

Sulfate double de cuivre et de potasse.

On l'obtient, comme les précédents, en faisant cristalliser une dissolution des deux sels mélangés équivalent à équivalent.

Ce composé cristallise avec la plus grande facilité en prismes rhomboïdaux d'un bleu mat et pâle.

Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et une dissolution, même incomplétement saturée à la température de l'ébullition, laisse déposer des cristaux par le refroidissement.

Chauffé brusquement à environ 300 degrés, le sulfate double de potasse et de cuivre s'effleurit en éprouvant un commencement de fusion, et perd facilement toute son eau. Porté au rouge sombre, il se fond en une masse vitreuse d'un beau vert, qui, à l'état liquide, est d'un vert si foncé, qu'elle en paraît noire. La masse fondue se réduit, par le refroidissement naturel à l'air libre, en une poussière impalpable, en décrépitant à plusieurs reprises.

Chauffé lentement et graduellement, le sel peut perdre toute son eau sans éprouver la moindre trace de fusion, et sans décrépiter s'il a été réduit en poudre; il perd alors presque complétement sa couleur. Il peut reprendre sa couleur primitive en absorbant l'humidité de l'air, ou mieux encore, si on le soumet à l'influence de la vapeur d'eau. Il partage, du reste, cette propriété avec un grand nombre de sels colorés qui se décolorent en se déshydratant.

I. 3gr,5175 de matière ont donné 3,5555 de sulfate de baryte, correspondant à 1,2211, ou 34,70 pour 100 d'acide sulfurique.

II. 1gr,5795 du même sel ont perdu 0,429 par dessiccation, ou 27,16 pour 100; le sel restant a donné 1,610 de sulfate de baryte, correspondant à 34,93 pour 100 d'acide sulfurique.

III. 4gr,030 de la même matière ont donné 0,684 d'oxyde de cuivre, ou 16,97 pour 100.

Ces résultats s'accordent bien avec la formule

$$CuO, SO^3; KoO, SO^3, 7HO.$$

En effet, la comparaison des résultats de l'expérience avec ceux des calculs, d'après cette formule, donne :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique....	34,70*	34,93*	"	34,86
Oxyde de cuivre....	17,16	"	16,97*	17,24
Potasse.............	20,40	"	"	20,50
Eau................	"	27,16*	"	37,40

M. Graham avait donné pour la formule de ce composé

$$CuO, SO^3; KO, SO^3 + 6HO.$$

Sulfate neutre de nickel cristallisé au-dessus de 15 degrés centigrades

On avait préparé ce sel en traitant l'oxyde de nickel par l'acide sulfu pur, et l'on avait fait cristalliser dans l'eau le sulfate qui avait crist dans la première liqueur contenant un excès d'acide sulfurique.

Les cristaux obtenus à une température de 15 degrés affectent la f d'octaèdres à base carrée emboîtés les uns dans les autres. Leur co était d'un vert émeraude sur le bord des arêtes où l'épaisseur était peu sidérable, et d'un vert très-foncé lorsque l'épaisseur atteignait seule 1 millimètre.

Exposé à une chaleur de 200 à 250 degrés, le sulfate de nickel de jaune-verdâtre, opaque, éprouve un commencement de fritte et fini perdre toute son eau assez rapidement.

En élevant un peu trop la température, il se dégagerait de l'acide s rique.

Exposé à une température beaucoup plus élevée, il se décompose, il est très-difficile de lui faire perdre les dernières traces d'acide sulfur même au blanc naissant.

I. $4^{gr},7155$ de matière ont donné 4,185 de sulfate de baryte représe 1,4373 d'acide sulfurique, ou 30,48 pour 100.

II. $4^{gr},157$ du même sel ont donné par la potasse dans une liqueur b lante 1,178 d'oxyde de nickel, ou 28,34 pour 100.

III. $2^{gr},198$ du même sel ont perdu par dessiccation 0,904, ou 41,12 100, dans un courant d'air sec à 128 degrés prolongé suffisamment longte

Si nous comparons ces résultats avec ceux que l'on déduirait de la mule

$$NiO, SO^3; 6HO,$$

on trouve :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique.....	30,48*	"	"	30,45
Oxyde de nickel......	28,56	28,34*	"	28,54
Eau	40,96	"	41,12*	41,01

Si M. Mitscherlich a trouvé pour la composition du sulfate de nick formule

$$NiO, SO^3; 7HO,$$

cela tient très-probablement à ce qu'il a analysé un sulfate crist au-dessous de 15 degrés, sulfate que je n'ai pas eu occasion d'analyser qu'à présent.

Sulfate double de nickel et de potasse.

On l'obtient facilement en mélangeant, dans le rapport d'équival équivalent, des dissolutions de sulfate neutre de potasse et de sulfate n de nickel, et faisant cristalliser.

istallise en beaux prismes obliques d'un vert un peu moins foncé que de nickel.

à une température d'environ 350 degrés, le sulfate double de et de potasse ne fond pas dans son eau de cristallisation, même lorsqu'il fond brusquement; il décrépite, devient d'abord d'un blanc sale en issant légèrement, puis sa couleur passe au jaune clair, et en donn bon coup de feu au rouge clair, il reste dans le creuset une matière d'un beau jaune ayant une cassure cristalline.

r,511 de sel ont donné 4,792 de sulfate de baryte, équivalant à 1,646 sulfurique, ou 36,49 pour 100.

2gr,869 du même sel ont donné 0,492 d'oxyde de nickel, ou 17,15 pour

. 0gr,9555 de la même substance ont perdu 0,2345, ou 24,55 pour 100

sel desséché a été redissous dans l'acide chlorhydrique pur étendu, et précipité l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte; on a obtenu 1gr,018 de sulfate de baryte représentant 0,3496 d'acide sulfurique, ou pour 100.

mparant ces résultats à ceux que donnerait la formule

$$NiO, SO^3; KO, SO^3 + 6HO,$$

trouvons :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique.....	36,49*	"	36,60*	36,62
Oxyde de nickel.....	"	17,15*	"	17,18
Potasse	21,46	"	21,52	21,50
Eau.................	"	"	24,55	24,66

st-à-dire que le sulfate de nickel apporte dans la combinaison les 6 équivalents d'eau qu'il contient à l'état isolé.

Sulfate double de zinc et de nickel.

On obtient le sel en longs prismes obliques à base rhombe en mêlant semble des dissolutions contenant des quantités équivalentes de chacun des deux sels, et faisant cristalliser très-lentement dans une liqueur saturée.

Les cristaux sont d'un beau vert émeraude et d'une limpidité parfaite, surtout lorsqu'ils sont dans leur eau mère, ou qu'on vient de les en retirer. Par la chaleur, ils éprouvent la fusion aqueuse lorsqu'on les chauffe brusquement, et l'effleurissent seulement lorsque l'élévation de température est ménagée; ils perdent alors assez facilement leur eau de cristallisation, et la couleur passe alors du vert pur au jaune légèrement verdâtre.

I. 2gr,113 de matière ont donné 1,779 de sulfate de baryte, équivalant à 0,6113, ou 28,93 pour 100 d'acide sulfurique.

II. 1gr,0843 ont perdu par dessiccation 0,4595 d'eau, ou 42,38 pour 100.

III. 1gr,8183, précipités par le carbonate de potasse dans une liqueur bouillante, ont donné 0,520 d'oxydes de nickel et de zinc, ou 28,59 pour 100.

On a transformé en chlorure les deux oxydes, et calciné, pour chasser le chlorure de zinc; il est resté 0gr,426 de chlorure de nickel, équivalant à 0,2463 d'oxyde, ou 13,55 pour 100; d'où 15,04 pour 100 d'oxyde de zinc par différence.

Ces nombres s'accordent bien avec la formule

$$ZnO, SO^3; 7HO + NiO, SO^3, 6HO.$$

On a, en effet :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique........	28,93 *	"	"	29,08
Oxyde de nickel.........	13,56	"	13,55 *	13,63
Oxyde de zinc...........	14,76	"	15,04 *	14,86
Eau.....................	"	42,38 *	"	42,43

Le sulfate de nickel et celui de zinc se combinent donc de toutes pièces, sans élimination d'eau.

Sulfate double de manganèse et de potasse.

Ce composé, que l'on obtient en mélangeant équivalent à équivalent les dissolutions de deux sulfates simples, se présente sous forme d'écailles d'un blanc très-légèrement rosé, qui paraissent appartenir au système prismatique à base rhombe par la dissymétrie de leurs modifications.

Chauffé, il s'effleurit et finit par éprouver la fusion ignée, après avoir perdu son eau de cristallisation.

Il est assez soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante.

I. 3gr,53325 de matière ont donné 4,118 de sulfate de baryte, correspondant à 1,4144 d'acide sulfurique, ou 40,05 pour 100.

II. 0gr,67975 du même sel ont perdu par dessiccation 0,12275, ou 18,06 pour 100.

III. 2gr,0745 ont donné 0,4065 d'oxyde rouge de manganèse, ou 19,60 pour 100.

Si nous comparons ces résultats avec ceux que l'on déduirait de la formule

$$MnO, SO^3; KaO, SO^3; 4HO,$$

nous trouvons :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique.............	40,05 *	"	"	40,29
Potasse......................	23,54	"	"	23,69
Protoxyde de manganèse......	17,81	"	18,20 *	17,93
Eau..........................	"	18,06 *	"	18,09
				100,00

Le sulfate double de manganèse et de potasse cristallise donc avec 4 équivalents d'eau.

Nous pouvons tirer des analyses qui précèdent les conclusions suivantes :

1°. Le sulfate de zinc, cristallisé à une température inférieure à + 15 degrés centigrades, contient 7 équivalents d'eau qu'il porte avec lui dans les composés qu'il forme avec les sulfates alcalins ou alcalino-terreux ;

2°. Le sulfate de zinc, cristallisé au-dessus de 35 degrés, contient 5 équivalents d'eau ;

3°. Le sulfate de zinc et celui de magnésie peuvent se combiner équivalent à équivalent, et le composé résultant contient une quantité d'eau *égale à la somme* des quantités que les deux sels en contiendraient à l'état

isolé, c'est-à-dire 14 équivalents si le sel double cristallise à la température ordinaire, et 10 équivalents s'il cristallise au-dessus de 35 degrés centigrades ;

4°. Le sel double, desséché à 200 degrés, contient 10 équivalents d'eau, comme s'il était un simple mélange des deux sulfates ;

5°. Le nitrate de zinc, cristallisé dans l'eau à la température ordinaire, contient 6 équivalents d'eau ;

6°. Le chlorure de zinc peut se combiner équivalent à équivalent avec les chlorures de potassium et d'ammonium, et les chlorures doubles qui en résultent sont anhydres, bien que très-déliquescents ;

7°. Le sulfate neutre de cuivre cristallisé au-dessous de 25 degrés contient 5 équivalents d'eau ;

8°. Le sulfate double de cuivre et de potasse en contient 7 équivalents ;

9°. Le sulfate neutre de nickel, cristallisé au-dessus de 15 degrés, en contient 6 équivalents ;

10°. Le sulfate double de nickel et de potasse, cristallisé dans les mêmes conditions de température, en contient 6 équivalents ;

11°. Le sulfate double de nickel et de zinc en contient 13 équivalents ;

12°. Le sulfate double de manganèse et de potasse en contient 4 équivalents ;

13°. Les sulfates simples de zinc, de cuivre et de nickel peuvent abandonner toute leur eau à une température peu supérieure à 100 degrés dans un courant d'air sec suffisamment prolongé, au lieu d'en retenir un équivalent jusqu'à 204 degrés, comme l'avait annoncé M. Graham ;

14°. Enfin, les sulfates de zinc, de magnésie, de cuivre et de nickel peuvent se combiner avec d'autres sulfates, ou entre eux *sans élimination d'eau.*

M. Balard m'a annoncé, lorsque je lui communiquai les résultats qui précèdent, que le sulfate double de potasse et de magnésie ne contient que 6 équivalents d'eau, et rentrerait ainsi dans les vues de M. Graham.

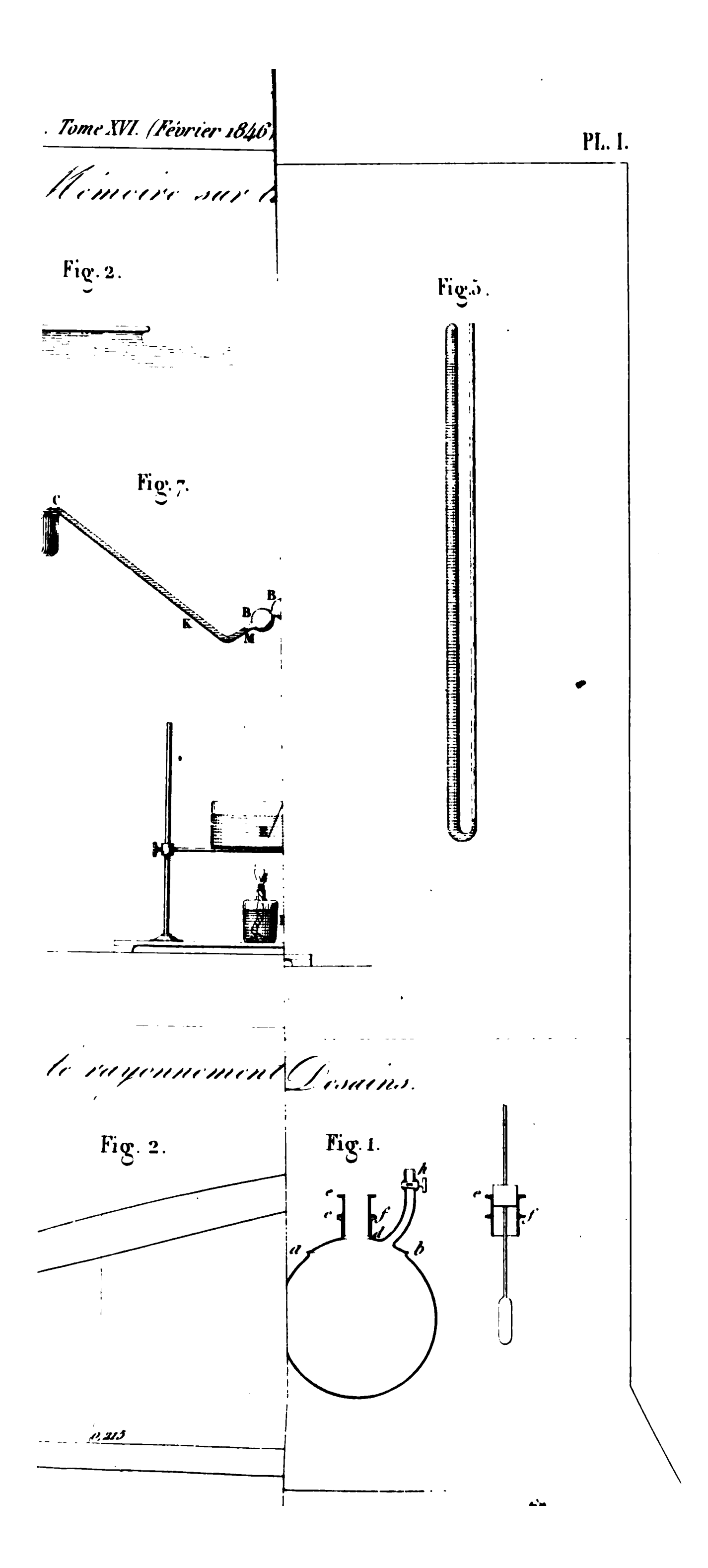
Si la composition du sulfate de manganèse est MnO,SO^3+5HO, comme on l'admet généralement, le sulfate double de potasse et de manganèse serait dans les mêmes conditions que le précédent.

Les analyses qui font l'objet de ce Mémoire sont encore trop peu nombreuses pour qu'on en puisse déduire la loi de composition des sels doubles qu'elles semblent mettre en évidence. De nombreuses exceptions se présenteront sans doute d'abord ; mais la différence de composition que l'on observe dans un grand nombre de sels de cette classe, suivant la température à laquelle ils ont cristallisé, nous porte à croire qu'un examen plus attentif de l'influence de la température fera disparaître une partie de ces exceptions, et permettra d'expliquer la plupart des différences qu'on observe dans les résultats obtenus par les divers chimistes qui ont étudié les sels qui nous occupent aujourd'hui.

Je me propose de revenir plus tard sur cette question, et d'examiner plus en détail l'influence de la température sur la constitution des sels en général.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	760,44	+ 2,9		759,95	+ 5,5		759,26	+ 7,7		761,03	+ 8,1		+ 8,1	+ 1,3	Couvert............	S. S. O.
2	760,60	+ 7,9		760,22	+10,1		758,04	+ 8,5		754,60	+ 8,2		+10,0	+ 3,0	Nuageux............	S. S. O.
3	749,38	+ 6,2		749,21	+ 7,6		748,12	+ 7,2		747,55	+ 3,2		+ 8,0	+ 6,0	Quelques nuages......	O. S. O.
4	754,71	+ 2,5		754,50	+ 6,5		754,20	+ 7,3		753,88	+ 5,4		+ 7,5	+ 1,1	Beau..............	O. S. O.
5	748,87	+11,2		749,91	+10,6		750,11	+ 9,9		750,11	+ 8,4		+11,0	+ 5,4	Nuageux............	O. N. O.
6	747,72	+ 6,6		747,26	+ 7,7		747,01	+ 8,2		747,69	+ 6,8		+ 8,2	+ 6,0	Couvert............	S.
7	751,10	+ 3,7		751,49	+ 7,3		752,30	+ 8,2		756,76	+ 4,4		+ 8,7	+ 3,7	Beau..............	S. O.
8	763,95	+ 0,8		765,01	+ 5,0		765,04	+ 6,1		765,13	+ 2,7		+ 6,0	+ 0,7	Quelques nuages......	O. N. O.
9	763,06	+ 7,9		762,75	+10,3		762,97	+10,3		763,67	+ 6,7		+10,9	+ 2,4	Très-nuageux.........	O. N. O.
10	765,37	+ 4,0		764,87	+ 7,2		765,16	+ 7,5		766,31	+ 2,3		+ 7,6	+ 3,0	Beau..............	O. N. O.
11	762,11	+ 3,2		758,58	+ 5,6		754,95	+ 7,2		755,50	+ 7,1		+ 9,7	+ 0,8	Couvert............	S. O.
12	759,11	+ 4,6		760,64	+ 5,9		762,64	+ 4,7		764,83	+ 3,4		+ 6,0	+ 3,4	Éclaircies...........	N. N. O. fort.
13	768,35	+ 0,1		768,10	+ 2,4		767,65	+ 3,9		767,68	+ 1,5		+ 4,0	— 0,9	Quelques éclaircies..	O. N. O.
14	768,62	+ 0,9		767,93	+ 3,5		767,18	+ 4,7		765,65	+ 3,4		+ 4,9	+ 0,1	Beau..............	O. N. O.
15	758,36	+ 7,1		756,67	+ 7,8		755,70	+ 9,3		756,80	+ 8,3		+ 9,3	+ 3,1	Pluie fine...........	S. O.
16	755,00	+ 9,3		754,65	+10,0		754,75	+ 9,1		755,37	+ 9,7		+11,8	+ 7,0	Pluie continuelle.....	O. N. O. fort.
17	755,03	+ 7,3		754,03	+ 9,9		753,49	+10,0		751,19	+ 7,1		+10,2	+ 7,0	Nuageux............	O. N. O.
18	744,24	+ 7,5		742,19	+ 8,1		741,09	+ 8,8		741,60	+ 8,2		+ 8,7	+ 7,0	Couvert............	S.
19	744,78	+ 6,9		744,42	+ 6,1		742,62	+ 5,9		736,92	+ 6,3		+ 7,1	+ 5,0	Quelq. goutt. de pluie	O. S. O.
20	735,02	+ 4,0		734,78	+ 6,5		734,35	+ 6,1		734,27	+ 3,9		+ 6,6	+ 3,2	Couvert............	S. O.
21	740,46	+ 3,2		741,52	+ 3,7		743,21	+ 4,0		748,89	+ 3,1		+ 4,5	+ 1,0	Pluie..............	O. N. O.
22	752,23	+ 0,9		750,06	+ 2,0		746,74	+ 2,5		737,17	+ 3 5		+ 6,9	0,0	Couvert............	S. O.
23	734,13	+ 4,3		736,28	+ 2,5		738,74	+ 4,2		744,23	+ 4,9		+ 5,0	+ 2,0	Éclaircies...........	O. N. O.
24	754,71	+ 4,4		757,04	+ 5,1		759,05	+ 4,0		762,86	+ 2,5		+ 5,1	+ 2,5	Beau..............	N. O. fort.
25	765,98	— 0,2		766,70	+ 2,6		766,30	+ 3,4		767,37	+ 2,9		+ 3,6	— 1,3	Voilé..............	N.
26	766,38	+ 4,8		765,25	+ 6,1		763,60	+ 6,2		761,06	+ 6,2		+ 6,8	+ 3,1	Couvert............	S. O.
27	764,10	+ 5,8		765,31	+ 7,5		765,14	+ 8,0		762,53	+ 6,8		+ 8,0	+ 5,3	Vaporeux...........	O.
28	755,36	+ 8,1		753,29	+ 9,4		751,01	+10,2		749,54	+10,5		+10,6	+ 7,0	Couvert............	S. O.
29	758,93	+ 3,6		760,23	+ 6,0		759,87	+ 4,7		758,92	+ 5,9		+ 6,8	+ 3,8	Nuageux............	S.
30	758,43	+ 9,5		758,65	+ 9,7		757,53	+10,8		760,07	+ 9,8		+11,0	+ 6,8	Couvert............	O. S. O.
31	764,25	+ 4,8		762,90	+ 7,8		760,97	+ 6,8		755,12	+ 7,3		+10,1	+ 4,2	Nuageux............	S. O.


Mémoire sur le rayonnement Desains.
Fig. 2.
Fig. 5.
Fig. 7.
C
B
B
K
M
Fig. 2.
Fig. 1.
a
b
e
f
0,215

Sur le DÉVELOPPEMENT DE L'ÉLECTRICITÉ PAR ACTION CHIMIQUE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

(Traduction du *Cimento*.)

Dans un Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 78, sur la production de l'électricité voltaïque, j'ai décrit quelques expériences qui m'ont amené à conclure que l'action chimique qui s'exerce dans la combinaison d'un métal avec un corps simple métalloïde, tels que le chlore, le brome, l'iode, etc., ne donnait aucun signe de courant électrique, même au galvanomètre le plus sensible, ni aucun courant capable d'une action électrochimique.

Ce fait découle nécessairement des idées de M. Faraday sur la conductibilité ou électrolisation. J'ai cru néanmoins qu'il était de quelque intérêt d'ajouter de nouvelles expériences pour mieux démontrer un principe que je crois fondamental dans la théorie de la pile. Je prends pour cela un cylindre d'argile, je le remplis d'une solution de sulfate de potasse, je plonge ce cylindre dans une solution saturée de sulfate de cuivre, et je compose la pile élémentaire en plongeant la lame de platine dans le sulfate de cuivre, et celle de l'autre métal dans la solution de sulfate de potasse. J'ai pu ainsi dissoudre, avec un courant de gaz chloré, avec du brome, de l'iode, etc., de grandes quantités de cuivre, de bismuth, d'étain, de mercure, métaux qui formaient l'élément zinc du couple, et tout cela a eu lieu, ou sans obtenir aucune trace du cuivre réduit sur le platine, ou en obtenant une quantité de cuivre qui n'a jamais été équivalente à celle du métal dissoute par le chlore, par le brome, par l'iode, etc.

Je rapporterai ici une expérience dans laquelle j'ai réussi à combiner 2 grammes de mercure avec l'iode en peu de temps, et sans que le cuivre se montrât réduit sur le platine. J'obtins le même résultat en opérant avec un couple cuivre et platine, bismuth et platine, étain et platine. Dans ce dernier cas, j'ajoutais au liquide quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour dissoudre le chlorure d'étain à mesure qu'il se formait. Dans toutes les expériences, je recueillis et pesai le cuivre obtenu sur le platine, et je trouvai que cette quantité était bien loin d'être équivalente à la quantité d'étain dissous; c'est pourquoi je n'hésitais pas à admettre que le cuivre réduit était dû à l'étain dissous par l'acide chlorhydrique.

J'ai pensé que, pour jeter quelque lumière sur le sujet encore bien obscur du développement de l'électricité par action chimique, il était important de continuer l'étude que j'avais commencée sur la comparaison entre l'action chimique qui a lieu par la combinaison d'un métal avec un métalloïde, et celle qui a lieu entre le métal et le métalloïde même qui est déjà en combinaison, et qui constitue un électrolite. J'ai repris, pour cela, mes anciennes expériences, dans lesquelles j'avais vu, en employant le galvanomètre, que le courant augmentait lorsque je faisais agir le chlore, le brome, l'iode, sur le platine du couple, tandis que la déviation restait fixe, ou plus souvent diminuait en agissant sur l'élément zinc. Dans ce but, j'ai employé dernièrement un galvanomètre extrêmement sensible, en tenant dans le même temps, dans deux cavités séparées par le moyen d'une membrane, les deux éléments de la pile élémentaire sur laquelle on fait l'expérience. Je plonge les deux éléments de la pile dans de l'eau pure et dans la cavité de milieu qui les sépare; je tiens une solution de nitrate d'argent, afin d'empêcher l'action du chlore, du brome, de l'iode, sur celui des deux éléments sur lesquels je ne veux pas opérer. J'ai employé tantôt un couple fer et

platine, tantôt cuivre et platine, tantôt étain et platine, etc. Avant d'agir avec le chlore, l'iode, etc., j'attends que la déviation se fixe, puis je fais agir ces corps tantôt sur le platine, tantôt sur l'autre élément de la pile. Il arrive toujours que la déviation s'affaiblit ou reste constante si l'on agit sur l'élément zinc, tandis qu'elle augmente considérablement lorsque l'on opère sur le platine. Pour que l'expérience réussisse, il faut vernir, en partie, la portion des deux éléments de la pile qui plonge dans le liquide, pour bien s'assurer qu'il n'y a pas, en faisant l'expérience, une nouvelle surface métallique mise en contact avec le liquide. Cette augmentation dans l'intensité du courant, produite par la présence du chlore, du brome, de l'iode, etc., à l'élément négatif du couple, déjà observée par Grove, MM. Schœnbein, Becquerel fils, est due à l'affinité de ces corps pour l'hydrogène qui tend à se séparer sur le platine. J'ai observé que même un courant de gaz cyanogène que j'avais fait passer séparément sur les deux éléments de la pile agissait comme le chlore, le brome et l'iode. Si l'on plonge les deux extrémités en platine du galvanomètre dans une capsule partagée par la membrane en deux compartiments, dont l'un contient de l'eau pure et l'autre une solution de chlore, on obtient un courant dirigé dans le liquide de l'eau à la solution de chlore. Les signes, même de tension, que l'on obtient dans ce cas, correspondent à la direction du courant. Afin de mieux prouver l'action de ces corps, chlore, iode, etc., pour augmenter l'intensité du courant lorsqu'ils sont en contact avec l'élément négatif du couple, j'ai préparé plusieurs capsules en bois, séparées en deux compartiments par une membrane. J'employais des couples de zinc amalgamé et du cuivre, et le liquide était une solution d'iodure de potassium, dans une portion de laquelle j'avais dissous la plus grande quantité possible d'iode. En employant seulement la solution d'iodure, et en faisant passer le courant dans un voltaïmètre rempli d'eau acidulée, trois

couples sont nécessaires pour que l'on voie apparaître quelque trace de gaz sur les électrodes, tandis que, avec la même solution chargée d'iode, deux couples seuls suffisent pour que la décomposition de l'eau soit abondante. J'ai mis les lames de cuivre dans la solution d'iodure chargée d'iode, et celle de zinc dans le seul iodure de potassium, et j'ai obtenu en vingt-trois minutes, de quatre couples, 3 centimètres cubiques de mélange gazeux. J'obtins la même chose lorsque le zinc et le cuivre de chaque couple étaient plongés dans une même solution d'iodure chargé d'iode; mais si le liquide du cuivre était l'iodure, et si l'iodure chargé d'iode était le liquide du zinc, je n'avais plus à peine que $\frac{1}{10}$ de centimètre cubique de mélange gazeux dans le même temps.

J'ai même étudié les signes de tension dans ces mêmes cas, en employant pour cela un condensateur délicat (1). Pour cela, je prends une boîte en bois, divisée en deux compartiments par la membrane, et je la tiens bien isolée en la suspendant avec des fils de soie. Une lame de zinc amalgamé, et en partie vernie pour que la surface plongée soit constante, plonge dans une des cavités, et se trouve en communication avec le plateau inférieur du condensateur. Dans l'autre cavité plonge une lame en platine également vernie, qui communique avec le plateau supérieur du condensateur. Je fais en sorte que les contacts durent un temps déterminé, et je renverse les communications pour avoir lorsqu'on sépare les deux plateaux du condensateur, tant

(1) Le condensateur dont je me suis servi a les plateaux en cristal doré et toutes ses autres parties sont dorées également. La feuille d'or qui communique avec le condensateur est disposée entre les extrémités de deux piles à sec que l'on peut éloigner plus ou moins de la feuille. Pour me servir du condensateur, je le dispose comme il est décrit dans la *Physique* de M. Biot. La tige métallique dorée qui communique avec le condensateur porte une capsule en platine que je remplis de mercure. Je fais plonger dans le mercure l'extrémité du couple dont je cherche l'état électrique, et, au moment de séparer les deux plateaux, je détruis la communication avec le mercure à l'aide d'un corps isolant.

les signes positifs du platine, tantôt les signes négatifs du zinc, de l'étain, du fer, etc. Les différences des résultats que l'on obtient en faisant agir le chlore, le brome, l'iode, etc., tantôt sur l'élément platine, tantôt sur l'élément zinc du couple, sont si grandes, que l'on ne peut s'empêcher d'admettre que les signes de tension du couple élémentaire expérimenté augmentent lorsque ces corps se trouvent en contact avec le platine. En employant le chlore, il faut avoir soin de le bien laver auparavant, afin qu'il n'entraîne pas avec lui de l'acide chlorhydrique; l'expérience réussit assez bien, si l'on emploie pour liquide la solution d'iodure de potassium chargée d'iode, en la tenant tantôt en contact avec le zinc, tantôt avec le platine.

Les signes de tension électrique et l'intensité du courant augmentent donc lorsque le chlore, l'iode, le brome, etc., se trouvent dans une pile, disposés de manière à exercer leur affinité sur l'élément de l'électrolite qui reste libre dans l'action chimique principale: l'action chimique de ces mêmes corps sur le métal actif du couple n'augmente pas les signes de tension ni l'intensité du courant. Le peroxyde de plomb et celui de manganèse agissent ainsi que le chlore, le brome, l'iode mis en contact avec le platine de la pile élémentaire. Il y a longtemps que M. Becquerel avait observé que l'on obtient un courant en plongeant dans l'eau ou dans un acide les extrémités d'un galvanomètre faites en platine d'un côté, et en peroxyde de manganèse de l'autre. Dirigé dans le liquide du platine au peroxyde, M. Schœnbein a confirmé et étendu ce fait en employant le peroxyde de plomb. M. de la Rive, en tenant l'élément négatif du couple plongé dans le peroxyde de plomb, a pu obtenir d'un couple seul la décomposition de l'eau: pour cela, il suffit de couvrir de peroxyde la lame de platine qui plonge avec le zinc, pour obtenir immédiatement les signes de décomposition de l'eau par le courant de ce couple élémentaire, interrompu dans le

même liquide. Dans mon Mémoire déjà cité, j'ai décrit une expérience faite avec une pile élémentaire d'or et de peroxyde de plomb plongée dans l'acide chlorhydrique; on obtient immédiatement, avec cette pile, la combinaison de l'or avec le chlore, qui est rendu libre par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de peroxyde de plomb. Dans tous ces cas, la direction du courant est toujours réglée par la direction prise par les molécules élémentaires de l'électrolite qui se séparent; c'est-à-dire le courant positif marche avec l'hydrogène, le négatif avec le chlore, l'oxygène, etc.

Les signes de tension procèdent aussi de la même manière. On couvre de peroxyde de plomb une lame de platine, ce que l'on fait aisément en la tenant pour quelques instants au pôle positif d'une pile, et plongée dans une solution d'acétate de plomb.

Lorsque cette lame est lavée et bien essuyée, on la me en communication avec le plateau du condensateur. Si l'o touche alors avec une mèche ou avec un morceau de papie baigné d'acide chlorhydrique que l'on tient à la main, o trouve l'électroscope chargé d'électricité positive. Au cor traire, les signes sont d'électricité négative, si la mèche le papier mouillé d'acide chlorhydrique communiquer avec le condensateur, et s'ils sont touchés avec la lame d platine couverte de peroxyde de plomb. La même chose lieu lorsque l'on emploie de l'eau pure ou légèrement aci dulée avec de l'acide sulfurique, si ce n'est que les signe sont plus faibles. J'ai observé aussi, en mesurant les signe d'électricité de tension de la pile élémentaire que j'ai déj décrite (zinc et platine), que ces signes augmentaient e couvrant de peroxyde de plomb ou de manganèse la lam en platine du couple.

L'acide nitrique agit de la même manière que les per oxydes déjà cités; en opérant avec la pile élémentair dont le platine et le zinc sont plongés en deux comparti

ments séparés, j'ai pu m'assurer que les signes de tension de cette pile augmentent considérablement quand l'acide nitrique est en contact avec le platine; tandis que cela n'a pas lieu, si le même acide se trouve seulement en contact avec le zinc. Du reste, les puissants effets de la pile de Grove le prouvent assez.

Tout cela nous porte à conclure :

1°. Que dans la pile élémentaire et par conséquent même dans la pile ordinaire, les signes de tension que présentent les deux éléments, l'intensité et la direction du courant, varient suivant le degré de l'affinité chimique avec laquelle l'un ou les deux éléments de la pile tendent à séparer ou séparent les deux molécules élémentaires de l'électrolite interposé, et du sens dans lequel se disposent ou marchent ces deux molécules dans le moment où elles se séparent en présence des deux éléments ou pôles de la pile;

2°. Que la combinaison d'un corps simple métalloïde, chlore, brome, iode, etc., avec un métal ou avec un des éléments de la pile, ne produit point de courant électrique, et ne donne point de signes de tension;

3°. Que les corps simples métalloïdes, chlore, brome, iode, oxygène, des oxydes métalliques dans la pile de MM. de la Rive, Daniell, ou de l'acide nitrique dans la pile de Grove, ajoutés à l'électrolite interposé aux deux éléments de la pile, augmentent les signes de tension ou l'intensité du courant, par leur affinité avec celui des éléments de l'électrolite qui resterait libre.

Par conséquent, ces corps, chlore, iode, oxygène, des peroxydes ou de l'acide nitrique, chromique, etc., augmentent les signes de courant et de tension lorsqu'ils se trouvent en contact avec l'élément négatif du couple, tandis qu'ils ne font rien ou les diminuent en agissant sur l'autre élément, leur action chimique faisant cesser, du moins en partie, l'action qu'un des éléments de l'électrolite y exerce. La

seconde conclusion que je viens de rapporter est si importante et si peu en harmonie avec les idées généralement admises dans les livres ou traités de physique, que j'ai jugé à propos de varier et d'étendre les expériences pour la démontrer. Dans ce but, j'ai tenté la combustion de fer dans l'oxygène pur, celle du zinc à l'air, la combinaison du cuivre, de l'étain, de l'antimoine, du zinc avec le chlore. Je me suis servi, pour cela, du condensateur que j'ai déjà décrit. Le corps qui devait se combiner était mis en communication avec le plateau inférieur du condensateur, en faisant communiquer sa tige avec la capsule en platine remplie de mercure unie au même plateau.

Le récipient en verre où avait lieu la combustion communiquait avec un tube également en verre qui était fixé à l'embouchure d'une bouteille remplie d'eau. Au commencement de la combustion, je laissais l'eau s'écouler et j'avais ainsi un courant qui entraînait le produit de la combustion. Je variai et répétai plusieurs fois l'expérience sans qu'il me fût permis de recueillir des traces sensibles et constantes d'électricité. Il y a déjà longtemps que le célèbre Davy a cherché inutilement le développement de l'électricité dans la combustion du carbone et du fer dans l'oxygène.

J'ai tenté également de découvrir s'il y avait des signes d'électricité lorsqu'un composé binaire, un oxyde, un chlorure se décomposaient. Pour cela, tantôt je jetais sur le creuset en platine chauffé et en communication avec le condensateur, le composé, tantôt je faisais passer le produit gazeux de la décomposition en contact avec une lame de platine, tenue dans le tube que j'ai décrit, et qui communiquait avec le condensateur. L'oxyde d'argent et le bioxyde obtenu par la pile en décomposant le nitrate, le peroxyde de plomb, le chlorure d'or, ont été soumis à l'expérience et ne m'ont jamais donné des traces d'électricité ni sur le corps resté sur la capsule, ni dans le produit gazeux. Il n'est donc prouvé par aucune expérience que deux

molécules élémentaires hétérogènes prennent des électricités contraires en se combinant, ni qu'elles se séparent électrisées par la décomposition de leur combinaison. Si l'oxygène et le chlore, au lieu d'être à l'état élémentaire lorsqu'ils entrent en combinaison avec les métaux, sont combinés avec l'hydrogène, les signes électriques apparaissent.

C'est le cas des anciennes expériences de Saussure qui peuvent aisément donner un résultat constant. Sur un gros creuset en fer chaud et qui communique avec le condensateur, on jette une goutte d'acide chlorhydrique ou d'eau; le creuset se trouve chargé d'électricité négative: si une lame de platine mise dans le tube communique avec le condensateur, et reçoit le gaz qui s'élève du creuset, les signes d'électricité sont positifs. Si l'on met du peroxyde de plomb dans le creuset en platine chaud, et si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, le creuset reste, au contraire, chargé d'électricité positive. C'est, dans ce cas, l'hydrogène de l'acide qui va se combiner à l'oxygène, en cédant l'électricité positive comme dans la pile de M. Schœnbein, et le chlore s'en sépare chargé d'électricité négative. Avec le potassium, l'expérience réussit également bien; il faut mettre sur le creuset de platine qui communique avec le condensateur un petit morceau de potassium, et l'écraser pour le faire adhérer au creuset avec une surface plus étendue. Qu'on fasse tomber une goutte d'eau sur le potassium; dès que la flamme de l'hydrogène sur le potassium a cessé, on enlève le plateau du condensateur, et le creuset se trouvera chargé d'électricité négative. Dans tous ces cas, la combinaison chimique qui a donné les signes d'électricité a eu lieu entre le métal et un des éléments d'un électrolite. Si c'est l'oxygène ou l'élément porté au pôle positif d'une pile qui entre en communication avec le corps qui communique avec le condensateur, les signes de tension sont négatifs : ils sont positifs si c'est l'autre élément.

Il reste à examiner quelques cas d'action chimique de deux molécules élémentaires et qui, selon l'opinion de quelques physiciens, donnent des signes de tension. A un de ceux-ci pourrait se réduire l'expérience souvent citée en faveur de la théorie chimique de la pile, qui consiste à plonger les deux extrémités, or et platine, d'un bon galvanomètre dans l'acide chlorhydrique pur. On dit que, dans ce cas, il n'y a pas de signes de courant électrique, et qu'il y en a dès que l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique au liquide; de cette manière l'or est attaqué plutôt que le platine : ce qui serait d'accord avec la direction trouvée dans le courant.

Ce mélange d'acides, se réduisant à un développement de chlore, pourrait être considéré comme un cas de courant produit par la combinaison du chlore avec un métal. J'ai répété plusieurs fois cette expérience avec tout le soin possible en me servant d'acides très-purs et d'un galvanomètre délicat. En plongeant le couple, or et platine, dans l'acide chlorhydrique, on a des signes de courant plus ou moins intense et dont la direction n'est pas, dans tous les cas, la même. Ces signes ne persistent pas longtemps, et l'aiguille retourne presque toujours à zéro. Si l'on ajoute alors au liquide quelques gouttes d'acide nitrique, on observe, en effet, un courant dirigé de l'or au platine. On observe également, en employant deux lames de platine plongées dans l'acide chlorhydrique, qu'en versant des gouttes d'acide nitrique sur une des lames ou en les plongeant ensemble après en avoir baigné une dans l'acide nitrique, on excite un courant toujours dirigé dans le liquide de la lame qui est dans l'acide chlorhydrique à la lame mouillée d'acide nitrique. J'ai cru, par conséquent, que cette expérience rendait bien probable que le courant produit dans l'expérience que j'ai déjà citée était dû à l'action de l'oxygène de l'acide nitrique sur l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, par laquelle le chlore restait libre avec la tendance à se com-

biner à celui des deux métaux pour lequel il a une plus grande affinité.

Les expériences de Grove (voir *Comptes rendus*, tome VIII, page 568) sur lesquelles il s'est appuyé pour construire sa pile, prouvent bien qu'il y a un courant très-fort dirigé, dans le liquide, de l'acide chlorhydrique au nitrique, lorsque l'on plonge deux lames ou de platine ou d'or dans ces deux liquides tenus séparés par un diaphragme. Dans ce cas on a les conditions générales du développement du courant : savoir, un électrolite décomposé, et un de ses éléments mis à l'état libre et dans le cas de se combiner avec un métal. Il est aisé de démontrer que la différence d'action chimique qui peut exister entre le chlore d'un côté et l'or ou le platine de l'autre, ne suffit pas à déterminer la direction du courant, développé lorsque les deux métaux plongent l'un dans l'acide nitrique très-pur, l'autre dans l'acide chlorhydrique. J'ai pris un cylindre de terre poreuse, dans lequel j'ai versé de l'acide nitrique très-pur, et j'ai plongé ce cylindre dans l'acide chlorhydrique également pur; alors j'ai fermé le circuit avec un galvanomètre très-sensible dont les extrémités étaient en fil de platine lavé plusieurs fois et rougi à la flamme. J'eus une déviation permanente et qui était due à un courant dirigé, dans le liquide, de l'acide chlorhydrique au nitrique.

Je répétai l'expérience en employant deux fils d'or au lieu des fils de platine; le courant fut également dirigé et plus intense de quelques degrés. Alors je fis en sorte que les extrémités du galvanomètre fussent or et platine, en tenant tantôt l'or dans l'acide nitrique et le platine dans l'acide chlorhydrique, ou bien en faisant le contraire. La direction du courant fut toujours de l'acide chlorhydrique au nitrique dans le liquide, et l'intensité fut sensiblement la même. Il est donc clair que l'origine de ce courant consiste dans l'action chimique de l'acide chlorhydrique et nitrique; l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se

combine à l'oxygène de l'acide nitrique, et le chlore reste libre. Si deux conducteurs métalliques homogènes sont plongés dans ces deux acides tenus séparés, le courant est établi et le métal qui plonge dans l'acide chlorhydrique se combine avec le chlore resté libre.

Dans le cas où les deux acides seraient mêlés ensemble, on a les signes du courant lorsque les deux métaux ne sont pas les mêmes, parce que celui d'entre eux qui a la plus grande affinité pour le chlore détermine la direction du courant. Les signes de tension que j'ai obtenus dans la réaction des deux acides nitrique et chlorhydrique confirment pleinement la direction du courant obtenu dans les mêmes cas. Je verse dans un cylindre de terre poreuse de l'acide chlorhydrique pur et je fais, comme à l'ordinaire, plonger ce cylindre dans l'acide nitrique. Une lame de platine munie d'un manche isolé plonge, d'un côté, dans l'acide chlorhydrique, et, de l'autre côté, communique avec un des plateaux du condensateur; une autre lame semblable plonge dans l'autre acide et communique avec l'autre plateau du condensateur. Si l'on sépare, après quelques instants, les deux plateaux, on trouve que la lame qui communique avec l'acide chlorhydrique donne des signes d'électricité négative, tandis que l'autre, qui est en communication avec l'acide nitrique, donne des signes d'électricité positive.

De tout cela il résulte évidemment que le fait que nous avons étudié du courant dégagé par le couple or et platine, en contact avec les acides nitrique et chlorhydrique, loin de prouver un cas de dégagement d'électricité par la combinaison de deux molécules simples, rentre, au contraire, dans le cas général de l'action chimique d'un métal sur un des éléments d'un électrolite. Toutefois, il reste encore quelques cas qui sont, du moins en apparence, bien simples, et que l'on donne généralement comme preuve du dégagement de l'électricité dans la combinaison de deux molécules

élémentaires hétérogènes. M. Pouillet, dans son Mémoire sur l'électricité des fluides élastiques (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 2ᵉ série, t. XXXV, p. 401), décrit l'expérience suivante : Un jet de gaz hydrogène qu'on fait sortir d'un tube en verre, et ensuite allumé, électrise négativement une petite spirale en platine que l'on y plonge, tandis qu'il électrise positivement une spirale également en platine, mais d'un diamètre assez large, de sorte que la flamme soit à 10 millimètres de distance de la spirale même. Les signes d'électricité que, suivant M. Pouillet, donnerait la flamme de l'hydrogène, se renverseraient suivant qu'on tient la spirale dans l'intérieur de la flamme, ou qu'on la tient à quelque distance du contour extérieur de la flamme même.

« L'oxygène, qui se combine avec l'hydrogène, s'électrise, dit M. Pouillet, positivement et communique aux couches d'air réchauffées son électricité; l'hydrogène qui brûle prend l'électricité résineuse qu'il cède à l'excès de l'hydrogène de l'intérieur de la flamme. »

Dans mon Mémoire inséré dans la *Bibliothèque universelle de Genève* (octobre 1838), j'ai prouvé par l'expérience comment deux lames homogènes de platine venaient à produire un courant lorsqu'on les avait tenues l'une dans le gaz hydrogène, l'autre dans le gaz oxygène. Ce courant, que l'on obtenait lorsqu'on plongeait les deux lames ainsi préparées dans l'eau, était dirigé de la lame qui avait été dans l'hydrogène à celle qui avait été dans l'oxygène dans le liquide. Grove, en partant de ce fait, a construit son ingénieuse pile à gaz dont il a pu obtenir des signes très-forts de tension et de courant électrique. On peut, avec un petit nombre d'éléments de la pile à gaz de Grove, obtenir distinctement les signes de tension à l'électroscope, lesquels signes sont négatifs pour la lame qui est dans l'hydrogène, positifs pour celle qui est en contact avec le gaz oxygène. Il résulte des nombreuses et importantes recherches faites par Grove et plus récemment par M. Gassiot sur l'origine de l'électricité

dans la pile à gaz, que celle-ci est due à l'action chimique des deux gaz sur deux éléments de l'électrolite interposé. Cette interprétation, qui est, comme je le répète, la conséquence d'un grand nombre de faits, réunit l'origine de l'électricité dans la pile à gaz à celle des piles ordinaires de Daniell, de Grove même, de M. de la Rive, etc., dont nous avons déjà donné la théorie, et dans lesquelles les deux éléments du couple séparent par affinité chimique les deux éléments de l'électrolite interposé. Il restait donc à étudier de nouveau le fait découvert par M. Pouillet, pour le mieux comprendre, et pour en confirmer l'analogie avec celui sur lequel se fonde la pile à gaz. Je crois important d'indiquer ici quelques précautions minutieuses, mais nécessaires pour réussir dans les expériences qui sont toujours si difficiles lorsqu'on se sert de l'électromètre condensateur. J'ai uni, par le moyen d'un bouchon en liége, au tube métallique par lequel on fait sortir le jet de gaz hydrogène qui doit s'enflammer, un tube en verre long de 30 centimètres, formé d'une portion plus large que j'ai remplie de chlorure de calcium, et d'une autre portion qui se terminait en un tube d'environ 3 millimètres de diamètre. Le tube en verre était presque entièrement couvert de vernis, excepté à l'extrémité du petit tube. Je prépare, avec un fil en platine de 1 millimètre de diamètre, quelques spirales planes de 3 ou 4 centimètres de diamètre. Une tige en laiton dorée est vissée au condensateur; un fil en platine est fixé à l'autre plateau du condensateur pour le mettre en communication avec le sol; j'unis l'extrémité d'une des spirales en platine à la tige dorée du condensateur, et je commence par lancer un jet de gaz hydrogène non allumé sur le milieu de la spirale plane, en tenant le plateau supérieur en communication avec le sol; je n'obtiens ainsi aucun signe d'électricité. Je répète cette même expérience en tenant à 3 ou 4 centimètres au-dessus de la spirale unie au condensateur une autre spirale semblable, en communication avec le sol :

même, dans ce cas, je n'obtiens aucun signe à l'électroscope. Je ne répéterai pas toutes les fois que l'expérience est toujours tentée en faisant sortir l'hydrogène par le tube de verre. Je fais de nouveau la première expérience déjà décrite en allumant l'hydrogène et en dirigeant tantôt l'extérieur, tantôt l'intérieur de la flamme, sur la spirale, et cela plus ou moins longuement, de manière que la spirale devienne plus ou moins rougie; je n'ai eu aucun signe à l'électroscope.

Je ferai remarquer ici que la spirale en platine sur laquelle on lance la flamme de l'hydrogène, et qui est fixée à la tige dorée du condensateur, doit être tenue à environ 8 ou 10 centimètres de la tige dorée, ce que l'on fait en laissant étendue une des extrémités des spirales et en l'entortillant à la tige. J'ai l'habitude de tenir la spirale, ou supérieurement à la tige dorée, ou à côté, de sorte que la flamme ne vienne jamais à toucher la tige dorée même. Enfin j'emploie ces spirales en platine après les avoir tenues pendant quelques secondes dans la flamme de l'hydrogène. Je répète qu'en opérant ainsi dans les expériences décrites, on n'obtient pas de signes à l'électroscope.

Dans la crainte que, par l'incandescence dans laquelle se trouve la spirale unie au condensateur, même après qu'a cessé la flamme de l'hydrogène, les signes de l'électricité pussent se dissiper, j'ai varié l'expérience de la manière suivante : j'ai fixé la spirale par le moyen de son fil à un long tube en verre verni, que je tenais avec la main, en établissant la communication de la spirale avec la tige dorée du condensateur. Avant de faire cesser la flamme de l'hydrogène, je détachais la communication entre la spirale et la tige dorée, et même ainsi je n'ai jamais obtenu des signes à l'électroscope.

J'ai répété ces mêmes expériences en répandant du noir de platine sur les spirales, et les résultats ont été les mêmes.

Jusqu'à présent nous pouvons conclure, sans crainte d'erreur, qu'il n'y a point de signes d'électricité développée par la combustion de l'hydrogène en les recueillant dans la manière décrite. Voici comment ces signes peuvent être obtenus très-distinctement et d'une manière constante. Tandis que la spirale de platine qui est en communication avec l'électroscope se trouve plongée dans la flamme de l'hydrogène, on doit tenir à 3 ou 4 centimètres sur cette spirale une autre spirale semblable, en communication avec le sol : alors une fois la flamme retirée, on trouve à l'électroscope des signes très-marqués et constants d'électricité négative.

Que l'on fasse l'expérience en tenant la spirale en communication avec le sol au milieu de la flamme, et en faisant en sorte que l'autre spirale, en communication avec le condensateur, se trouve au-dessus de la première à la distance de 3 ou 4 centimètres : si l'on ôte la flamme, l'électroscope donne des signes très-forts et constants d'électricité positive. Si l'on répète ces expériences en tenant isolée celle des deux spirales que l'on avait mise en communication avec le sol, on n'a plus des signes d'électricité. Enfin, en répétant ces mêmes expériences avec les spirales de platine après les avoir couvertes de noir de platine, on voit distinctement les signes à l'électroscope du même nom, comme dans les cas indiqués, et seulement plus forts que ceux obtenus sans le noir de platine, en comparant entre elles des expériences continuées pendant le même espace de temps. Si l'on a suivi avec attention les expériences que je viens de décrire, on devra admettre que la source de l'électricité dans ces expériences est la même que celle qui produit l'électricité dans la pile à gaz : il s'agit, en effet, d'une couche de vapeur aqueuse interposée entre le gaz hydrogène et l'oxygène, chacun desquels communiquant séparément par le moyen de deux fils en platine, l'un avec le condensateur, l'autre avec le sol. J'ai essayé d'opérer

avec d'autres métaux différents du platine, et je rapporterai les résultats que j'ai obtenus, parce que l'on explique avec ces résultats les signes d'électricité que l'on obtient en faisant sortir le gaz hydrogène d'un tube qui n'est pas en verre, mais bien d'un tube en cuivre ou en laiton. Si l'on répète les expériences déjà décrites en faisant sortir le gaz du tube en verre et en le lançant sur des spirales en fer, en cuivre, en laiton, ou sur des lames de tout autre métal, on n'a pas des signes d'électricité : ce n'est que dans quelques cas, et lorsque le réchauffement du métal est assez fort, que l'on voit paraître des signes faibles d'électricité négative. Mais il est facile d'obtenir des signes forts d'électricité comme auparavant, en tenant près de la spirale réchauffée, à une distance de 2 ou 3 centimètres, une spirale métallique quelconque en communication avec le sol. Il est aisé de comprendre pourquoi l'on a les mêmes signes, si la flamme lancée contre la spirale métallique en communication avec le condensateur sort d'un tube métallique en cuivre ou en laiton uni à la vessie.

Rappelons encore une autre expérience : que l'on tienne dans la flamme d'hydrogène qui sort du tube en verre une spirale en laiton, en cuivre, en fer, etc., en communication avec le sol, tandis que la spirale de platine ou d'un autre métal quelconque, en communication avec le condensateur, est tenue à 2 ou 3 centimètres ou plus de la flamme; alors on trouve le condensateur chargé d'électricité positive. Si la flamme de l'hydrogène, au lieu d'être en contact avec un tube en verre, sort d'un tube métallique de cuivre ou de laiton, il est clair que ce tube fera l'office de la spirale métallique que l'on tient plongée dans la flamme, lorsque le gaz sort du tube en verre. Quand la flamme est poussée contre la spirale de platine en sortant du tube de cuivre, on a les signes négatifs, et l'électricité positive se décharge dans le sol par le corps de l'observateur qui tient le tube de la vessie. Si l'on lance, au con-

traire, la même flamme contre la spirale à 3 ou 4 centimètres de distance, le tube métallique de la vessie prend l'électricité négative qui se décharge sur le sol, et la positive reste sur la spirale.

Évidemment, dans les expériences que je viens de décrire, si l'on emploie des métaux capables de s'oxyder, en prenant l'oxygène à l'eau qui se forme dans la combustion du gaz hydrogène, il peut y avoir, outre la cause du développement d'électricité que nous avons signalée et qui est celle de la pile à gaz, celle que nous devons considérer comme différente, par laquelle nous expliquons les signes d'électricité obtenus en jetant sur une lame de fer ou de zinc chauffée, une goutte d'eau ou d'acide chlorhydrique, ou bien en jetant l'eau sur le potassium. En effet, les deux sources agissent dans le même sens, elles laissent les signes des deux électricités également distribuées, si ce n'est que, dans le second cas, il y a des signes d'électricité négative au métal oxydé, même sans décharger dans le sol l'électricité contraire de l'élément de l'électrolite qui reste libre. Cette différence distingue ces deux manières de production d'électricité; ce que l'on pourrait s'expliquer en ayant égard à la combinaison fixe dans laquelle entre l'élément électro-négatif, oxygène, chlore, avec le métal dans ce cas, et qui a le plus grand degré d'affinité qui s'y opère. Du reste, l'origine de l'électricité qui se développe dans la flamme de l'hydrogène est certainement due, en grande partie, à l'action qui a lieu par l'intermédiaire du platine entre l'eau et l'hydrogène d'une part, et l'oxygène de l'autre. En effet, parmi tous les métaux qui réussissent dans ces expériences, c'est le platine qui donne des signes plus forts, et son effet est beaucoup plus intense si on le couvre de noir de platine. J'ajouterai enfin qu'on obtient des signes très-forts de tension en opérant à la température ordinaire, avec deux lames de platine longues de 20 centimètres, et larges de 3, couvertes de noir de platine et disposées l'une dans l'hydrogène,

l'autre dans l'oxygène. Les deux gaz doivent être contenus dans deux cloches renversées sur la même cuve remplie d'eau légèrement acidulée ou même pure, et les lames doivent plonger en partie.

J'ai enfin étudié la combustion du charbon, et j'ai vu qu'elle donne constamment des signes plus ou moins forts d'électricité négative à l'électroscope pour le carbone.

Ces signes deviennent d'autant plus manifestes si l'on souffle, ou avec la bouche ou avec un soufflet, sur le charbon allumé; ces signes sont également évidents si l'on lance le gaz oxygène sur le charbon allumé. Ces résultats ont été trouvés par M. Pouillet. Je commencerai toutefois par noter que je n'ai jamais réussi à obtenir ces signes distincts et constants en réunissant le petit cylindre de charbon à un fil de platine muni d'un manche isolant en communication avec le plateau du condensateur, et en faisant entrer le charbon allumé dans un flacon rempli de gaz oxygène. La combustion est très-vive, mais les signes de l'électricité manquent. Ce fut ainsi que Davy essaya inutilement d'obtenir des signes d'électricité de la combustion du charbon. Je dois ajouter encore que je n'ai jamais trouvé qu'il fût nécessaire, pour obtenir des signes électriques du charbon qui brûle, que la seule extrémité supérieure du cylindre de charbon fût allumée. J'ai obtenu ces signes également distincts en tenant allumée la base du cylindre ainsi que la surface. J'ai pris un cylindre de charbon entièrement creux, je l'ai allumé dans son intérieur, et les signes ont été toujours les mêmes. On a dit que, pour que les signes fussent manifestes, il fallait que le charbon fût allumé dans sa base supérieure seulement, afin que l'acide carbonique qui s'est formé, et que l'on suppose chargé d'électricité négative, s'élevât, dès qu'il est formé, sans toucher le charbon chargé d'électricité négative, et cela pour empêcher la neutralisation.

Je n'ai jamais vérifié la nécessité de cette condition que l'on dit essentielle pour réussir dans l'expérience (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXV, p. 407). J'ai obtenu des signes distincts d'électricité négative en soufflant sur des charbons allumés dans toute leur surface. En tenant une lame de platine ou d'autre métal à une distance de quelques centimètres, sur des charbons allumés qui soient en communication avec le sol, on trouve la lame chargée d'électricité positive. Il est donc hors de doute que le charbon qui brûle s'électrise négativement, et que le gaz qui se développe du charbon en combustion prend l'électricité positive. Mais ces faits sont certainement bien loin de prouver que deux molécules, une de charbon et l'autre d'oxygène, s'électrisent l'une en plus, l'autre en moins, en se combinant. On ne peut comprendre, dans cette hypothèse, de quelque manière que la combustion se fasse, comment l'électricité passerait de l'oxygène à l'acide carbonique. En réfléchissant à ces faits, eu égard au manque de signes d'électricité dans le cas des métaux qui brûlent dans l'oxygène et dans le chlore, et du charbon même qui brûle dans le gaz oxygène, je me trouve contraint d'admettre que l'on doit donner à ce fait une explication différente de celle qu'on a donnée jusqu'ici. Dans le charbon commun il y a toujours de l'hydrogène qui brûle avec le charbon même, et il y a ensuite formation d'eau. Le charbon qui brûle décompose, à cette température, l'eau qui se trouve ainsi formée par la combustion du charbon même. Cette décomposition de l'eau provenant du charbon doit mettre le charbon dans le cas du creuset en fer sur lequel on jette de l'eau, ou dans celui du potassium en contact de l'eau. Et cette interprétation serait appuyée en ce que l'on voit manquer les signes d'électricité dans le cas du charbon qui brûle dans l'oxygène pur; parce qu'alors par l'excès de l'oxygène il n'y a plus que la seule combinaison de l'oxy-

gène libre avec le charbon. Si l'on pouvait faire brûler le graphyte ou le diamant dans l'oxygène tout à fait privé d'eau, on mettrait hors de doute l'interprétation que j'ai donnée, les signes de l'électricité devant manquer en ce cas.

Tous les faits que j'ai rapportés dans ce Mémoire nous mènent à cette simple conclusion : que l'on n'a jamais des signes de tension ni de courant électrique dans la combinaison de deux molécules élémentaires hétérogènes, ni dans la séparation de ces molécules combinées. Pour que ces signes apparaissent, l'action chimique d'une molécule élémentaire sur une combinaison de deux autres est nécessaire; dans cette action, une de ces dernières tend à se séparer ou se sépare réellement et prend l'état libre, tandis que l'autre tend à se combiner ou se combine réellement à la première. Les signes d'électricité ainsi obtenus sont à leur maximum, si les deux éléments de la combinaison ou de l'électricité sont en présence de deux éléments non combinés entre eux, et qui tendent à s'emparer des éléments de l'électrolite.

Après ces conclusions, je ne puis m'empêcher de faire une remarque sur laquelle j'oserai fixer l'attention des chimistes. Il y a, en chimie, mille exemples d'actions d'affinité exercée entre un corps simple et un autre lorsque celui-ci est à l'état de combinaison, tandis que cela n'a pas lieu si les deux molécules hétérogènes sont à l'état élémentaire : le chlore et l'hydrogène ne se combinent pas à la température ordinaire, tandis que cela a lieu lorsque l'hydrogène est combiné au phosphore, à l'arsenic, etc.

Après avoir exposé une longue série d'expériences, desquelles il résulte évidemment que la condition générale qui doit avoir lieu pour qu'il se dégage de l'action chimique des signes d'électricité, de tension et de courant électrique, est toujours la présence d'une ou deux molécules élémentaires hétérogènes qui tendent à se combiner ou se combinent réellement avec un ou avec les deux éléments d'un électrolite, il me reste encore à mieux étudier ces conditions.

M. Gassiot, dans son beau travail sur le rapport entre les actions chimiques et les actions électriques avant et après la fermeture du circuit voltaïque, a bien prouvé comment on pouvait obtenir des signes très-forts de tension sans que le circuit fût fermé, et par là sans un développement sensible d'action chimique. J'ai vu moi-même chez lui, à ma grande satisfaction, une série incessante d'étincelles sauter entre les deux plats métalliques, qui sont les extrémités de sa pile à eau de 3520 éléments. Ces étincelles se sont prolongées pendant plusieurs jours de suite, et cependant le circuit était toujours interrompu.

M. Gassiot rapporte encore, dans son Mémoire, quelques expériences pour prouver que les effets statiques d'un couple ou d'une pile voltaïque, quoiqu'ils aient lieu avant que le circuit soit fermé, et sans trace d'action chimique, ne se manifestent pourtant pas si les éléments ne sont sujets à l'affinité chimique, et par conséquent susceptibles de se combiner.

La pile de Grove à gaz est certainement l'argument le plus décisif pour démontrer qu'il y a des effets électro-statiques qui ne sont pas dus au contact des métaux hétérogènes et qu'ils ont lieu dans les mêmes conditions où agit le couple voltaïque. C'est avec l'appareil à deux lames de platine couvertes de noir de platine, l'une en contact avec l'hydrogène, et l'autre avec l'oxygène, et plongées dans l'eau, qu'on peut faire une expérience très-simple et qui prouve bien l'origine de l'électricité de tension et ses rapports avec l'action chimique. Cet appareil continue pendant très-longtemps à donner les signes de tension sans voir les volumes des gaz diminuer dans la cloche. Aussitôt que les deux lames communiquent ensemble et qu'on a le courant, les volumes des deux gaz diminuent, et cela dans les rapports pour former de l'eau. La diminution s'arrête, lorsque le courant cesse, en détruisant le circuit, et les signes de tension reparaissent. J'ai, pendant plusieurs semaines, suivi ces alter-

tives. Il faut donc, pour le développement de l'électricité statique, que l'électrolite soit en présence de un ou des deux éléments qui peuvent se combiner avec ses éléments, mais sans que la combinaison ait lieu.

Il y a une expérience bien simple que je répète tous les ans dans mon cours; c'est de plonger dans l'eau une lame de zinc amalgamée et une de platine unies par leurs extrémités aux deux plateaux du condensateur. Après quelques instants de contact, le plateau qui communiquait avec la lame de zinc se trouve électrisé négativement, et celui qui communiquait avec le platine se trouve chargé d'électricité positive. Du reste, cette expérience si simple n'est que la reproduction des nombreuses expériences décrites dans le Mémoire de M. Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVII, p. 5). Dans tous ces cas on a les signes de tension sans le contact des deux métaux hétérogènes tenus séparés entre eux par le liquide. On sait aussi que ces résultats ont été interprétés principalement par M. de la Rive avec un principe généralement adopté : Un métal plongé dans un liquide lorsqu'il s'oxyde ou se combine avec un des éléments du liquide, prend l'électricité négative, tandis que le liquide se charge d'électricité positive; le métal non attaqué par le liquide, ou moins attaqué que l'autre, prend l'électricité positive du liquide. Si les deux métaux plongés dans le liquide communiquent ensemble, le courant électrique a lieu; s'ils communiquent avec les deux plateaux du condensateur, on a les signes de tension. Si les deux métaux ne sont que plongés dans le liquide sans être en communication ensemble, ou sans être unis aux deux plateaux du condensateur, les signes d'électricité manquent, comme ils manquent également si l'un des métaux est en communication avec le condensateur, et si l'autre est isolé. On comprend bien facilement ces derniers cas par la neutralisation des deux états électriques dégagés par l'action chimique et qui se trouvent développés au milieu

de bons conducteurs. Nous avons vu dans ce Mémoire comment on doit modifier et généraliser ces principes.

J'ai cru nécessaire de rappeler ces principes généraux d'électro-chimie avant d'exposer encore d'autres expériences sur ces mêmes sujets.

J'ai commencé par m'assurer, par une expérience très simple, de la possibilité d'obtenir des signes de tension dus à l'action chimique avec un seul métal. J'ai employé, pour empêcher toute espèce de contact avec les métaux hétérogènes, un condensateur en cuivre; à un des plateaux de ce condensateur j'unis avec un fil, également en cuivre, une large lame de ce métal que je fais descendre et plonger dans l'eau d'un puits en la soutenant avec un cordon en soie; l'autre plateau du condensateur communique avec le sol. Après quelques instants de contact, on trouve le condensateur chargé d'électricité négative. Il est aisé de comprendre comment on peut établir facilement la communication entre le plateau de cuivre du condensateur et la lame de cuivre, et d'interrompre cette communication avec un manche isolant uni au fil de cuivre. Si l'on verse une petite quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique dans l'eau du puits, les signes du courant sont encore plus distincts. Il n'y a point de doute que, dans cette expérience, les signes de tension ne peuvent pas être attribués au contact de deux métaux hétérogènes qui n'existent pas. Si la lame, au lieu d'être plongée dans l'eau du puits, est mise dans le liquide d'un grand récipient bien isolant, on n'a plus des signes de tension, si ce n'est lorsqu'on fait communiquer avec la main ou avec un corps conducteur quelconque l'eau du récipient avec le sol.

En employant les boîtes ordinaires bien vernies et séparées en deux compartiments par une membrane, en tenant plongés les deux éléments, zinc amalgamé et platine, dans les deux compartiments, j'ai trouvé facilement l'augmentation des signes de tension, en augmentant l'action chi-

nique sur le zinc. Il est nécessaire, dans ces expériences, que les boîtes soient parfaitement isolées. Afin de comparer la différente intensité de ces signes dans les divers cas, je prolonge chaque expérience pendant un temps donné qui est tantôt de deux, tantôt de cinq, tantôt de dix secondes. Je ne m'arrêterai pas à rapporter les nombres obtenus d'une longue série d'expériences que j'ai variées et répétées plusieurs fois pour arriver à des résultats constants. J'ai employé pour liquide, d'abord de l'eau de fontaine à laquelle j'ajoutai tantôt quelques gouttes d'acide sulfurique, tantôt d'acide chlorhydrique, tantôt d'acide nitrique, des solutions de chlore, de potasse; ces différents corps ont été ajoutés séparément tantôt dans le liquide où plonge le zinc, tantôt dans celui où est le platine. L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, la potasse, augmentent considérablement les signes de la tension négative du zinc. C'est sans contredit avec la potasse que l'on obtient les plus forts résultats (1). Je me suis expliqué ce résultat lorsque j'ai vu que l'on avait des signes marqués de tension, en employant pour liquides de la potasse dans un compartiment, et de l'eau dans l'autre, et en employant pour métaux deux lames en platine unies aux deux plateaux du condensateur. L'acide nitrique et la solution de chlore n'augmentent les signes de la tension que lorsqu'ils se trouvent dans le compartiment où plonge le platine.

Les nombreuses expériences rapportées dans la première partie de ce Mémoire expliquent ce résultat.

J'ai remplacé, dans les boîtes déjà décrites, par une lame de platine la membrane qui fait l'office de diaphragme, et les signes de tension ont été semblables à ceux que l'on

(1) Un seul couple de Bunsen, dont le zinc amalgamé est plongé dans la solution concentrée de potasse, suffit à décomposer fortement l'eau acidulée avec l'acide sulfurique dans un voltaïmètre. C'est la pile de M. Becquerel qui agit avec la pile ordinaire. Cette pile à potasse aurait peut-être l'avantage d'attaquer moins le zinc.

avait lorsque le diaphragme était de membrane, ou lorsqu'il n'existait nullement. Pour rendre plus évident ce résultat, j'ai séparé une des boîtes avec deux diaphragmes en platine, et la tension a été la même, comme si les deux diaphragmes de platine n'existaient pas. J'ai comparé aussi entre eux les signes de tension obtenus en tenant les deux lames, zinc et platine, à 1 décimètre de distance l'une de l'autre, aussi bien qu'à 5 décimètres: dans les deux cas, les signes de tension ont été les mêmes.

Les phénomènes que je viens de décrire ne se présentent pas de la même manière, comme c'est bien connu, dans la production du courant électrique. Cette différence est encore plus marquée dans l'expérience suivante :

Je plonge une lame de zinc amalgamée de 3 centimètres carrés de surface dans l'eau légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique. Je la mets en communication avec le plateau du condensateur, et je n'ai, ainsi que cela doit être, aucun signe de tension. Je plonge dans l'autre cavité de la boîte une lame de platine, et je n'ai rien non plus si je ne la tiens pas en communication avec le sol. Je tiens, au contraire, cette lame en platine en communication avec le sol, et j'ai en cinq secondes de durée de l'expérience un mouvement dans la feuille d'or de l'électroscope de 20 degrés. Je répète encore plusieurs fois l'expérience, et le signe ne varie pas. Alors je replie un fil en platine en contact avec la lame de zinc, et une fois ainsi préparée, je répète l'expérience. Le gaz hydrogène se dégage immédiatement, comme l'on sait, sur le fil en platine qui touche le zinc. Toutefois j'ai dans les mêmes conditions le même signe de tension. Je répète cette même expérience en tenant la lame de platine en communication avec le condensateur et faisant, au contraire, communiquer avec le sol la lame de zinc entourée d'un fil en platine. Les signes de tension positive que j'obtiens ainsi sont les mêmes, soit que le zinc ait un fil en platine qui l'entrave, soit qu'il ne l'ait pas. Je n'ai pas

manqué de répéter plusieurs fois ces expériences, afin de confirmer ce résultat singulier. Il est clair que le circuit est fermé, et que le courant circule lorsque l'hydrogène se dégage sur le fil de platine qui touche le zinc; malgré cela, le zinc et la lame de platine continuent à donner des signes de tension dus à une action chimique non accompagnée de la décomposition de l'eau ou de l'électrolite interposé. Ainsi, sur le même zinc se produisent constamment des états de tension qui se détruisent sans cesse en produisant le courant, et dans le même temps des états de tension qui se fixent dans le condensateur.

D'après tous les faits que j'ai rapportés dans ce Mémoire, je conclurai que l'action chimique développe des signes de tension ou de courant dans le seul cas où deux éléments d'une combinaison liquide sont séparés par l'affinité d'un ou de deux éléments solides et conducteurs constituant le couple, et qui ont des affinités distinctes pour les deux éléments de l'électrolite; que ces signes sont proportionnels au degré de ces affinités, et que les signes de tension se montrent sans la décomposition de l'électrolite, pourvu que l'affinité existe entre les éléments du couple et ceux de l'électrolite.

RECHERCHES SUR LE CHLORANILE;

PAR M. LE Dr G. HOFMANN.

M. Erdmann (1) a obtenu, parmi les derniers produits de la réaction du chlore sur l'indigo, un corps cristallin ne contenant pas d'hydrogène, qu'il a nommé *chloranile*, et qui a pour formule

$$C^6Cl^2O^2.$$

(1) *Journ. fur Prakt. Chem.*, Bd. XXII, p. 279.

Ce corps a été récemment le sujet de quelques considérations très-intéressantes que M. Laurent (1) a présentées à l'Académie des Sciences ; selon l'opinion de ce chimiste, l'équivalent du chloranile doit être exprimé par la formule

$$C^{12}\,Cl^{4}\,O^{4}.$$

c'est-à-dire le double de ce qu'avait trouvé M. Erdmann.

La méthode par laquelle ce dernier chimiste avait préparé le chloranile est peu commode et donne peu de produit ; il l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution alcoolique de chlorisatinase ou de chlorisatinèse.

L'équation suivante rend compte de la transformation de la chlorisatinase en chloranile :

$$\underbrace{C^{16}\left\{\begin{matrix}H^{4}\\ Cl\end{matrix}\right\}NO^{4}}_{\text{Chlorisatinase.}} + O^{2} + 4\,Cl = \underbrace{C^{12}Cl^{4}O^{4}}_{\text{Chloranile.}} + 4\,CO^{2} + AzH^{3} + HCl.$$

Cependant le résultat n'est pas aussi simple ; il se forme en même temps de l'acide chlorindaptique chloré (acide chlorophénisique de M. Laurent) (2), ainsi que quelques autres produits secondaires, et l'on n'obtient relativement qu'une très-petite quantité de chloranile.

Plus tard, le chloranile fut obtenu de nouveau, mais dans d'autres conditions. Dans des recherches que fit M. Fritsche (3) sur la teinte bleue que prend l'aniline sous l'influence des composés de chlore et d'oxygène, il trouva que, par une action continue d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur ce corps, il se forme aussi du chloranile.

Dans un travail sur les bases organiques contenues dans l'huile de goudron de houille (4), j'ai eu l'occasion de vé-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome XIX, page 316.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome III, page 498.
(3) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg,* année 1843, t. I, p. 103.
(4) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome IX, page 129.

rifier ce fait. On obtient tout le carbone de l'aniline sous la forme de chloranile, comme on le voit par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{7}N}_{\text{Aniline.}} + 4O + 8Cl = \underbrace{C^{12}Cl^{4}O^{4}}_{\text{Chloranile.}} + AzH^{3} + 4ClH.$$

Les relations intimes qui existent entre l'aniline et la série phénique me conduisirent à l'idée d'essayer de préparer le chloranile avec différents autres membres de ce groupe de corps. Je reconnus bientôt que le chloranile se forme très-souvent, comme dernier produit de la décomposition des corps organiques, sous la double influence du chlore et de l'oxygène.

Je commençai mes essais par l'hydrate de phényle; comme moyen d'oxydation, je choisis de nouveau un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, dans lequel il y a du chlore et de l'oxygène disponibles.

En plaçant de l'hydrate de phényle dans une capsule de porcelaine avec de l'acide chlorhydrique concentré, et jetant peu à peu de petits cristaux de chlorate de potasse dans la liqueur, il se passe une action très-vive; l'huile, jusqu'alors incolore, prend une couleur brune et s'épaissit. Si l'action a duré avec assez de continuité, elle se transforme complétement en une matière cristalline jaune clair, qui n'est autre chose que du chloranile. Pour opérer ce changement d'une manière complète, il faut un temps assez long; aussi est-il bon de chauffer vers la fin pour aider la réaction. J'ai essayé d'éviter cette perte de temps, en me servant d'une solution alcoolique d'hydrate de phényle; la réaction se fait alors plus vite, mais une grande quantité de chlorate de potasse est perdue par la transformation de l'alcool en éther acétique.

En tout cas, il faut se garder d'employer, en présence de l'alcool, de l'acide chlorhydrique trop concentré, ou d'ajouter de trop grandes quantités de chlorate de potasse,

sans quoi la masse s'enflammerait avec explosion. Les explosions ont aussi lieu quelquefois, même quand on n'a pas ajouté d'alcool ; c'est pourquoi il est toujours préférable d'opérer dans des capsules et non dans des ballons.

La transformation a lieu dans le moins de temps possible, et avec la plus petite quantité de chlorate de potasse, quand on emploie une solution bouillante d'hydrate de phényle dans l'eau. On peut également prendre une solution aqueuse d'huile de goudron de houille, qui contient de l'aniline et de l'hydrate du phényle ; tous deux se transforment en chloranile (1). Le rendement est cependant toujours restreint par cette voie à cause du peu de solubilité de l'aniline et de l'hydrate de phényle dans l'eau.

Pour purifier le chloranile, on la lave avec de l'eau qui dissout le chlorure de potassium restant et on la fait cristalliser dans l'alcool. Ce liquide dissout assez difficilement le chloranile, même à chaud, et par le refroidissement la presque totalité cristallise.

J'ai comparé le plus exactement possible les propriétés de la substance obtenue par cette voie, avec celles que M. Erdmann a observées dans son travail.

Elles sont en tout semblables.

Le corps que j'ai obtenu par l'hydrate de phényle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et un peu plus soluble dans l'éther. Il cristallise de ces deux derniers liquides, en petites paillettes brillantes, jaune d'or ; l'eau-mère, en présence de l'oxygène, prend une couleur violette. Le corps est volatil ; à 150 degrés il commence à émettre des vapeurs ; de 210 à 220 degrés, la sublimation s'opère très-vite. Si on le chauffe à une température plus élevée, il se fond d'abord et se carbonise plus tard.

---

(1) En essayant de traiter l'huile de goudron de houille elle-même avec le mélange oxydant, on n'obtient pas de chloramide, évidemment parce que la quantité de ce corps est trop minime en comparaison de celle des autres produits qui se forment en même temps.

La substance sublimée est à l'état d'une poudre cristalline, douce, légère, irisée; elle n'est pas attaquée par les acides, mais les alcalis l'altèrent immédiatement avec la plus grande facilité.

Si l'on arrose les cristaux avec de la potasse étendue, ils se colorent au premier moment en noir-verdâtre; mais, par la chaleur, ils se dissolvent en une liqueur rouge de sang, de laquelle se déposent des aiguilles cristallines, brillantes, pourpres, d'un sel organique à base de potasse. En jetant ces aiguilles dans de l'acide chlorhydrique étendu, elles prennent, sans altération de forme, une couleur rouge de minium.

Ces cristaux sont totalement insolubles dans l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, mais solubles dans l'eau pure, en lui donnant une couleur violette magnifique.

Par l'addition d'acide chlorhydrique, cette solution devient tout à fait incolore; après quelque temps, il se dépose de nouveau des cristaux.

D'après ce qui précède, il n'y aura aucun doute sur l'identité de la substance obtenue par l'hydrate de phényle, avec le chronanile de M. Erdmann. Cependant j'en ai fait quelques combustions. Les analyses furent toutefois exécutées sur un produit qui avait été seulement cristallisé dans l'alcool, mais qui n'avait pas été sublimé. La substance obtenue ainsi n'est pas tout à fait pure, comme M. Erdmann l'avait déjà observé. Dans cinq analyses, ce chimiste obtint un excès constant de carbone; les miennes sont aussi affectées de ce défaut, ce qui devait amoindrir la quantité de chlore.

Le carbone fut déterminé par le chromate de plomb, et le chlore par calcination avec la chaux.

I. $0^{gr},5845$ de substance ont donné 0,6474 d'acide carbonique et 0,0212 d'eau.

II. $0^{gr},4615$ de substance ont donné 0,509 d'acide carbonique et 0,012 d'eau.

III. $0^{gr},2555$ de substance ont donné 0,5820 de chlorure d'argent.

Ces nombres, exprimés en centièmes, donnent les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	30,20	30,07	//
Hydrogène	0,40	0,28	//
Chlore	//	//	56,20

M. Erdmann trouva comme moyenne de cinq combustions de chloranile cristallisé dans l'alcool, 30,20 pour 100 (1) de charbon.

Voici la composition théorique du chloranile :

12 équivalents de carbone	900,00	29,33
4 équivalents de chlore	1770,60	57,66
4 équivalents d'oxygène	400,00	13,01
	3070,60	100,00

En comparant la formule de ce corps avec celle de l'hydrate de phényle, on comprend avec la plus grande facilité la transformation de l'une de ces combinaisons dans l'autre :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrate de phényle.}} + 2O + 10Cl = \underbrace{C^{12}Cl^{4}O^{4}}_{\text{Chloranile.}} + 6ClH.$$

Cette équation donne le résultat définitif de la décomposition; cependant la formation d'une autre combinaison précède celle du chloranile; si l'on arrête l'action quand l'hydrate de phényle s'est épaissi, ce corps se prend par le refroidissement en une masse cristalline dans laquelle le chloranile est recouvert d'une masse résineuse rouge, d'une odeur repoussante, qui se dissout dans l'alcool. On peut ainsi la séparer très-facilement du chloranile. Si l'on soumet la solution alcoolique de la matière résineuse à la distillation, cette dernière se fond après la volatilisation de l'alcool, et il distille une huile rouge, pesante, qui se solidifie quelquefois dans le récipient, et dans la cornue il reste du charbon.

(1) C = 75,0.

Le produit obtenu par cette distillation est soluble dans potasse et l'ammoniaque, et forme dans les dissolutions cuivre et d'argent des précipités violets, pourpres et unes, qui caractérisent les deux acides chlorindoptiques cides chlorophénisique et chlorophénésique).

Les circonstances dans lesquelles l'acide s'était formé ndaient d'autant plus probable qu'il était de l'acide chlorinoptique chloré, qu'il se rencontra aussi dans la voie qu'ait suivie M. Erdmann comme accompagnant le chloraile. Cependant il était aussi probable qu'il fût de l'acide chlorophénésique ou bien un mélange de ces deux acides.

Pour décider cette question, je décomposai la combinaison potassique filtrée du produit de la distillation par l'acide sulfurique, ce qui forma un précipité légèrement coloré, qui fut recueilli sur un filtre, lavé, séché, et fondu pendant quelque temps à une douce chaleur, pour éloigner les dernières traces d'eau. Par la distillation de la masse séchée, il se condensa une huile incolore qui se solidifia, dans le récipient et dans la partie inférieure du col de la cornue, en une masse de structure cristalline, qui avait la plus grande ressemblance avec l'acide stéarique, mais qui en différait par l'odeur.

Par la détermination du chlore (par combustion avec de la chaux), on obtint les nombres suivants :

0gr,5229 de substance ont donné 1,1334 de chlorure d'argent correspondant à 53,47 pour 100 de chlore.

Il résulta de cette détermination que l'acide analysé était de l'acide chlorophénisique pur. En effet, la flamme de celui-ci

$$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}, \quad HO$$

correspond à 53,51 pour 100 de chlore ; tandis que celle de l'acide chlorophénésique

$$C^{12}Cl^5O, HO$$

contient 66,50 pour 100 de chlore.

On peut obtenir très-vite de cette manière, comme produit accessoire dans la préparation du chloranile, de très grandes quantités d'acide chlorophénisique.

Il est clair, d'après ce qui précède, que l'acide chlorophénisique peut se transformer en chloranile.

Je me suis encore assuré de cela par une expérience directe :

$$\underbrace{C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}O,HO}_{\text{Acide chlorophénisique.}} + 4Cl + 2O = \underbrace{C^{12}Cl^4O^4}_{\text{Chloranile.}} + 3ClH.$$

Les expériences précédentes devaient m'amener à essayer de préparer encore du chloranile avec d'autres membres de la série phénique.

Par une action plus ou moins prolongée de l'acide nitrique, M. Laurent transforme l'hydrate de phényle en acides nitrophénésique et nitrophénisique (acide nitropicrique). Ces deux acides se transforment, par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, avec la plus grande facilité en chloranile. En employant l'acide nitrophénésique, il est préférable, à cause de son insolubilité dans l'eau, de prendre une solution alcoolique.

En traitant l'aloès par l'acide nitrique, M. Schunck (1) a préparé, il y a quelques années, un acide qu'il nomma *acide chrysolépinique*, qui a une composition égale, et la plus grande analogie avec l'acide nitropicrique, mais qui s'en distingue par quelques anomalies dans les composés qu'il forme.

Il était d'autant plus intéressant d'essayer la préparation du chloranile avec cet acide, que M. Marchand (2) a prétendu que les acides nitropicrique et chrysolépinique sont identiques.

En effet, ce dernier se transforme en chloranile; j'ai fait

(1) *Annales de Liebig*, tome XXXIX, page 7.

(2) *Journ. für Prakt. Chem.*, tome XXXII, page 35.

ces essais plusieurs fois et j'ai obtenu constamment le même résultat, tant avec un produit que j'avais préparé moi-même qu'avec un échantillon provenant de M. Schunck, qui se trouvait dans la collection de M. Liebig.

Les recherches récentes de MM. Gerhardt (1) et Cahours (2) ont démontré une relation si intime entre les combinaisons salyciliques et la série phénique, que l'on pouvait prévoir avec assurance la transformation de ces composés en chloranile.

Il suffit de chauffer avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse de l'acide salycileux (hydrure de salycile), l'acide salycilique et l'acide nitrosalycilique (acide anilique), pour les transformer en chloranile.

Cette action est très-simple : l'excès de charbon de ces combinaisons est éliminé sous forme d'acide carbonique; la transformation de l'acide salycileux, par exemple, est démontrée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}, HO}_{\text{Acide salycileux.}} + 10\,Cl + 4\,O = \underbrace{C^{12}Cl^{4}O^{4}}_{\text{Chloranile.}} + 2\,CO^{2} + 6\,HCl.$$

L'acide benzoïque est, comme on le sait, isomérique avec l'acide salycileux; cependant, traité de la même manière, il ne donne pas de chloranile.

De même, l'acide nitrobenzoïque, la benzine, la nitrobenzide, la bénitrobenzide et l'huile d'amandes amères ne se transforment pas directement en chloranile.

Il restait encore à chercher à préparer cette dernière avec le corps qui est la source principale de tous les composés salyciliques, c'est-à-dire la salicine.

Comme on pouvait s'y attendre, celle-ci se transforme aussi avec la plus grande facilité en chloranile. Cela se comprend très-aisément quand on se rappelle que la sali-

(1) *Recherches sur la classification chimique des substances organiques.*
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 327.

cine contient les éléments de 3 équivalents d'acide salycileux et de 10 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^{42}H^{28}O^{22}}_{\text{Salicine.}} + 24\,Cl + 18\,O = 3\underbrace{(C^{12}Cl^{4}O^{4})}_{\text{Chloranile.}} + 6\,CO^{2} + 16\,HO + 12\,HCl.$$

La salicine, à cause de sa grande solubilité dans l'eau, est peut-être la combinaison la plus propre pour préparer le chloranile en grandes quantités. Il n'y a qu'à dissoudre de la salicine et du chlorate de potasse dans de l'eau bouillante, et ajouter à la liqueur de l'acide chlorhydrique par petites portions ; aussitôt le mélange prend une couleur jaune orangée très-foncée : après quelques instants il se produit une réaction très-vive, et, à côté des produits de décomposition de l'acide chlorique, il se dégage une quantité considérable d'acide carbonique. La surface de la liqueur se couvre alors d'une couche épaisse de cristaux de chloranile.

Il ne faudrait pas chauffer de la salicine avec l'acide chlorhydrique et jeter alors dans l'acide des cristaux de chlorate de potasse, parce qu'ainsi la salicine sous l'influence de l'acide chlorhydrique se transforme en salirétine, qui ne se change plus en chloranile, même par une ébullition prolongée avec le mélange oxydant ; on obtient alors une masse jaune non cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

J'ai brûlé du chloranile préparé avec de la salicine, et j'ai obtenu les nombres suivants :

$0^{gr},373$ de chloranile ont donné 0,414 d'acide carbonique, ce qui correspond à 30,27 pour 100 de charbon.

Ni la phloridzine ni la phlorétine ne se transforment en chloranile ; il en est de même de la coumarine et de l'acide cinnamique.

Les trois premières de ces substances donnent, par l'action du chlorate de potasse, des produits résineux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. La dernière se

transforme en une huile incolore, sur laquelle je reviendrai dans un autre Mémoire.

Il n'est pas besoin d'observer que, lorsqu'on emploie l'isatine, la chlorisatinase, ou la chlorisatinèse pour préparer le chloranile, la transformation s'opère beaucoup plus vite et plus complétement, lorsqu'on emploie un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse qu'en faisant passer un courant de chlore dans leur solution alcoolique, comme l'avait fait M. Erdmann. La transformation se fait en très-peu de temps, même en opérant sur des quantités considérables.

L'acide anthranilique, soumis à la même action, donne aussi du chloranile :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Acide anthranilique.}} + 4O + 8Cl = \underbrace{C^{12}Cl^{4}O^{4}}_{\text{Chloranile.}} + 2CO^{2} + AzH^{3} + 4HCl.$$

Par l'action directe du mélange oxydant sur l'indigo, j'ai obtenu aussi des traces de chloranile.

En terminant, j'appellerai l'attention des chimistes sur le chlorate de potasse comme moyen d'oxydation. Jusqu'à présent on ne s'en est servi que rarement en chimie organique, et cependant l'étude de ses réactions pourrait conduire, dans un grand nombre de cas, à des résultats remarquables.

J'ai aussi constaté que la quinone se transforme très-facilement en chloranile. Dans un Mémoire qui suivra de près celui-ci, je pense revenir complétement sur ce sujet et en même temps donner les relations entre la quinone et l'aniline.

Des recherches récentes m'ont démontré que la quinone peut aussi se préparer avec l'aniline.

SUR LES CHLORURES DE CHROME;

PAR M. EUG. PELIGOT.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 7 juillet 1845.)

Je me propose d'entretenir l'Académie de quelques nouveaux faits relatifs aux composés chlorés auxquels le chrome donne naissance.

J'ai fait connaître dernièrement à l'Académie l'observation fort inattendue de la précipitation incomplète du chlore contenu dans la dissolution du sesquichlorure de chrome, lorsqu'on ajoute à ce sel, mis en contact avec l'eau froide, un excès d'azotate d'argent. J'ai supposé que, dans cette liqueur, le chlore se trouve partie à l'état d'acide chlorhydrique, sur lequel agit, comme à l'ordinaire, l'azotate d'argent, partie à l'état d'oxychlorure, qui résiste à l'action de ce réactif. D'après ce fait, la formule

$$2ClH, Cr^2O^2Cl, 10HO$$

représente, selon moi, la composition des cristaux verts qu'on obtient en évaporant, dans un air sec, la liqueur fournie par l'action de l'eau sur le sesquichlorure violet sous l'influence d'une petite quantité de protochlorure de chrome, ou bien ceux qui résultent du liquide produit par le chromate de plomb, l'acide chlorhydrique et l'alcool.

Quand on chauffe ces cristaux dans une étuve à huile, on remarque qu'ils laissent dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique : sous l'influence d'une température maintenue entre 150 et 200 degrés, ils se transforment en une masse très-spongieuse, offrant un volume beaucoup plus considérable que celui qu'ils occupaient primitivement. Cette masse est d'une couleur gris-lilas; elle absorbe avec avidité l'humidité de l'air, et elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; sa dissolution est verte, et présente

les caractères ordinaires des sels de sesquioxyde de chrome.

Ce produit gris rosé a été analysé par M. Moberg, et plus récemment par M. Loewel, auquel on doit d'intéressantes recherches sur les sels de sesquioxyde de chrome. Ces chimistes, n'ayant pas connu l'existence des cristaux verts dont je viens de parler, préparent ce chlorure gris-lilas en évaporant à siccité la dissolution de l'oxyde de chrome hydraté dans l'acide chlorhydrique, et en chauffant à 150 degrés le résidu de cette évaporation. M. Moberg représente la composition de ce produit par la formule

$$Cr^2O^3,\ 2Cl^3Cr^2,\ 8HO;$$

M. Loewel accorde la préférence à cette autre formule

$$Cr^2O^3,\ 2HCl,$$

qui est, en effet, plus simple et plus en harmonie avec le mode de production et les propriétés de cette substance : il est facile de voir, d'ailleurs, que ces deux formules se déduisent des mêmes données analytiques, sauf une petite quantité d'eau en excès dont il n'est pas tenu compte dans la seconde.

J'ai cherché à obtenir ce composé gris-lilas dans un grand état de pureté, en maintenant longtemps à 200 degrés les cristaux verts dont j'ai parlé, en faisant dissoudre dans l'eau la masse spongieuse qui résulte de cette caléfaction, et en chauffant de nouveau, à la même température, le résidu de l'évaporation de cette seconde liqueur. Mon but était d'éliminer tout l'acide chlorhydrique et toute l'eau que ce produit pouvait perdre. L'analyse de ce corps a donné 47,4 de chlore et 53,1 d'oxyde de chrome. Ces résultats s'accordent avec ceux de MM. Moberg et Loewel; ils conduisent à une formule qui me paraît devoir être préférée à celles qui ont été proposées par ces chimistes, et qui rend compte tant du mode de production de cette matière que de la propriété qu'elle possède, de même que le sel vert cristallisé dont elle provient, de ne laisser précipiter qu'une

partie de son chlore quand on verse dans sa dissolution froide un excès d'azotate d'argent. Cette formule est la suivante :

$$ClH, Cr^2O^2Cl, HO.$$

Ce corps, soumis à l'action de l'hydrogène à une température rouge, donne naissance à de l'acide chlorhydrique, et laisse, comme résidu, du sesquioxyde de chrome : chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, il fournit d'abord de l'eau, de l'acide chlorhydrique et le même oxyde ; mais l'acide qui se dégage produit une certaine quantité de cristaux violets de sesquichlorure, en réagissant sur une portion non encore décomposée de la substance elle-même.

J'ai fait quelques expériences dans le but d'isoler le composé Cr^2O^2Cl, qui correspond au sesquioxyde et au sesquichlorure de chrome, et qui est à ces corps ce que l'acide chlorochromique CrO^2Cl est à l'acide chromique CrO^3. En mettant la dissolution de sesquichlorure de chrome $2HCl, Cr^2O^2Cl, 10HO$, en contact avec un alcali, celui-ci ne précipite l'oxyde de chrome qu'autant qu'on en ajoute une quantité qui dépasse 2 équivalents. En employant la baryte, et en ajoutant cette base jusqu'à ce que le précipité qu'elle tend à produire ne se redissolve plus par le temps ou par l'agitation, on obtient, en évaporant la liqueur qui se maintient verte et limpide, du chlorure de barium et un oxychlorure de chrome qui est très-soluble dans l'alcool ; comme le chlorure de barium n'est pas soluble dans ce liquide, on sépare ainsi ces deux sels, et on obtient le premier sous la forme d'une substance verte, résineuse, déliquescente par l'évaporation dans le vide de la liqueur alcoolique. Ce corps, après avoir été desséché à 120 degrés, se gonfle quand on le met en contact avec l'eau, et se dissout avec lenteur. Son analyse conduit à la formule

$$Cr^2O^2Cl, 3HO.$$

J'ai obtenu, par une autre méthode, ce même produit ; c'est en saturant par l'oxyde de chrome hydraté les 2 équivalents

d'acide chlorhydrique de la dissolution de sesquichlorure de chrome. Il faut seulement que cette liqueur soit maintenue pendant fort longtemps en contact, à la température de son ébullition, avec un grand excès de cet hydrate. On sépare celui-ci au moyen du filtre, et l'évaporation dans le vide sec de la liqueur verte fournit une masse déliquescente qui a donné à l'analyse 23,9 de chlore et 51,8 de sesquioxyde de chrome. La formule

$$Cr^2O^2Cl,\ 5HO$$

donne 51,8 d'oxyde de chrome, et 23,8 de chlore. Malgré cet accord, je ne considère pas la quantité d'eau contenue dans ce composé comme fixée d'une manière définitive; mais le point essentiel est le rapport du chlore au métal, rapport sur lequel il ne peut rester aucun doute.

Ce même chloroxyde prend naissance par le contact de l'acide chlorhydrique dilué avec l'hydrate de chrome en excès; il faut aussi que la liqueur soit maintenue bouillante pendant longtemps. Si l'on opère à froid, la dissolution de l'oxyde ne se fait qu'avec une extrême lenteur, et le composé qui tend à se produire dans cette circonstance paraît être HCl, Cr^2O^2Cl, Aq; tel est au moins le rapport du chlore au métal que j'ai trouvé dans cette liqueur.

Ces observations me paraissent compléter la série des composés chlorés et oxygénés intermédiaires entre le sesquioxyde et le sesquichlorure de chrome; cette série ne présente plus de lacune, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Cr^2O^3,	sesquioxyde de chrome.
$Cr^2O^2Cl + Aq$,	chloroxyde de chrome. (Résultat de l'action de l'oxyde de chrome hydraté sur la dissolution bouillante de sesquichlorure.)
$Cr^2OCl^2 + Aq$,	autre chloroxyde provenant de l'oxydation du protochlorure de chrome $ClCr$.
Cr^2Cl^3,	sesquichlorure de chrome.

A ces composés il faut ajouter ceux qui résultent de la

combinaison de l'acide chlorhydrique avec le chloroxyde Cr^2O^2Cl, savoir :

$2HCl, Cr^2O^2Cl, 10HO$, cristaux verts fournis par la dissolution de sesquichlorure; par celle du sesquioxyde hydraté dans l'acide chlorhydrique; par ce même acide, le chromate de plomb et l'alcool.

HCl, Cr^2O^2Cl, HO, produit gris-lilas, obtenu en chauffant à 200 degrés le sel précédent.

Il est évident qu'on peut considérer aussi ces divers corps comme de simples composés d'acide chlorhydrique et de sesquioxyde de chrome, ainsi qu'ont fait, dans ces derniers temps, MM. Moberg et Loewel; mais l'existence de l'acide chlorochromique, le fait de la précipitation partielle du chlore que contiennent plusieurs de ces composés, et aussi les tendances actuelles de la science concourent à donner à l'hypothèse que j'ai proposée une grande vraisemblance.

Je demande maintenant à l'Académie la permission de lui soumettre quelques observations relativement à la Note sur le sesquichlorure de chrome, qui a été lue par M. Pelouze, dans sa séance du 5 mai 1845. Cette Note a pour objet principal de contester l'exactitude d'un fait que j'ai avancé dans mon premier Mémoire sur le chrome. Quoique ce fait ait peu d'importance, quoiqu'il n'infirme aucun des résultats qui sont consignés dans ce travail, résultats que l'Académie a accueillis avec une grande bienveillance, je désire montrer que l'erreur qui m'est attribuée par M. Pelouze est infiniment moindre que sa Note pourrait le faire supposer.

Il s'agit de savoir simplement si le sesquichlorure de chrome sublimé est insoluble dans l'eau, ou bien s'il se dissout en petite quantité dans ce liquide. A l'occasion de l'action si merveilleuse qu'exerce sur ce corps l'eau qui tient en dissolution la moindre trace de protochlorure de chrome, action que je persiste à comparer à celle des ferments sur les matières organiques, j'ai dit que le sesquichlorure de chrome sublimé, qui se dissout si facilement sous l'influence

de ce protochlorure, est entièrement insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau chaude. J'ai cherché en même temps à expliquer, par la présence de ce dernier chlorure dans le sesquichlorure sublimé préparé par la méthode ordinaire, le désaccord qu'on remarque chez nos meilleurs auteurs sur l'action dissolvante, très-grande selon les uns, nulle selon les autres, que l'eau exerce sur ce sel.

M. Pelouze a observé que de beaux cristaux de sesquichlorure de chrome *qui ne devaient pas,* dit-il, *être mêlés à du protochlorure, car ils avaient été conservés au contact de l'air pendant plusieurs années,* tenus en ébullition avec de l'eau, coloraient celle-ci en vert, et que la dissolution présentait les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

Je ferai d'abord remarquer que le fait de la conservation du sesquichlorure de chrome au contact de l'air pendant longtemps n'offre pas une garantie suffisante relativement à la pureté de ce corps. Il faut, en effet, d'abord que l'air soit humide pour qu'il y ait absorption d'oxygène par le protochlorure, ensuite que la quantité d'air qui existe dans le flacon soit suffisante pour oxyder celui-ci en totalité. Rien ne prouve que ces deux conditions aient été remplies à l'égard de l'échantillon dont parle M. Pelouze; elles l'auraient été, que cet échantillon aurait dû fournir encore la liqueur verte obtenue par cet habile chimiste; mais cette coloration résulterait non pas de la dissolution du sesquichlorure, mais de celle du protochlorure ayant absorbé de l'oxygène. J'ajouterai qu'il arrive *presque toujours* que les masses de sesquichlorure en beaux cristaux violets qui se subliment dans le tube de porcelaine dans lequel s'exécute leur préparation au moyen du chlore, de l'oxyde de chrome et du charbon, et qui finissent ordinairement par obstruer ce tube à la fin de cette opération, contiennent une quantité plus ou moins grande de protochlorure qui s'y trouve abritée du contact de l'air; il est absolument impossible de reconnaître la présence du protochlorure autrement que par

l'action dissolvante qu'elles exercent sur le sesquichlorure de chrome, quand on vient à diviser dans l'eau les masses cristallines de ce dernier corps. Avant d'avoir constaté cette action dissolvante du protochlorure, j'ai détruit, par suite de cette circonstance, des quantités très-considérables de sesquichlorure violet, dont la pureté semblait cependant irréprochable. Le moyen que j'emploie pour conserver ce corps, et que j'ai eu le tort peut-être d'oublier d'indiquer dans mon premier Mémoire, consiste à diviser ces masses, à les étendre sur du papier non collé, et à les conserver pendant plusieurs jours au contact de l'air en renouvelant de temps à autre leurs surfaces. Il arrive presque toujours que le papier présente çà et là des taches vertes qui résultent de l'action dissolvante du protochlorure sur les cristaux violets qui l'environnent, et avec lesquels il se trouve intimement mélangé; mais comme cette action se passe dans une sphère limitée, elle permet de conserver à l'état insoluble la plus grande partie du sesquichlorure violet. Un autre procédé qui réussit également bien, et qui a l'avantage d'être plus rapide, consiste à broyer les cristaux violets avec de l'eau tenant du chlore en dissolution; celle-ci agit, dans cette circonstance, comme corps oxydant.

M. Pelouze ajoute qu'en opérant sur de nombreux échantillons de sesquichlorure, il a acquis la certitude que le sesquichlorure le plus pur se dissolvait en réalité dans l'eau, avec une grande lenteur sans doute, mais de la manière la moins équivoque.

J'ai le regret d'avoir à émettre quelques doutes sur la pureté absolue de ces échantillons, et je crois qu'il me sera facile de les faire partager à M. Pelouze lui-même, en lui demandant s'il est bien certain que le tube de porcelaine qui est obstrué par le sesquichlorure de chrome qui y adhère fortement lorsque l'opération est terminée, *n'a pas été dégagé au moyen d'une tige en fer ou en cuivre,* ainsi qu'il semble tout naturel de le faire dans une semblable cir-

constance. Or, pour une substance aussi impressionnable que le sesquichlorure de chrome, cette pratique, qui est fort innocente dans tout autre cas, devient fort dangereuse; elle suffit pour donner à ce corps la propriété de se dissoudre en plus ou moins grande quantité dans l'eau: car nous devons à M. Pelouze cette observation, que les protochlorures de fer et de cuivre déterminent facilement la dissolution du sesquichlorure de chrome; ce n'est donc qu'avec une baguette de verre que le tube de porcelaine doit être dégagé, afin d'éviter la production de petites quantités de ces chlorures qui se forment facilement sous l'influence de l'excès de chlore libre que contient encore, soit le tube, soit le sesquichlorure de chrome sublimé. Or, ces faits étaient-ils connus de M. Pelouze, et la précaution que je viens d'indiquer a-t-elle été observée par lui?

En présentant ces remarques, je ne prétends pas nier d'ailleurs qu'une très-petite quantité de sesquichlorure de chrome ne se dissolve ou plutôt ne se décompose quand on fait bouillir ce sel avec l'eau. Ainsi, au lieu de lui attribuer une entière insolubilité dans ce liquide, j'aurais dû dire, je le confesse, qu'il était infiniment peu soluble dans l'eau. Il est constant que l'eau bouillante exerce sur lui une action décomposante; mais cette action est tellement lente, qu'on peut la comparer à l'action que ce liquide exerce, à l'aide d'une ébullition prolongée, sur le verre ordinaire, avec cette différence toutefois que les produits de la décomposition d'un chlorure par l'eau sont beaucoup plus faciles à reconnaître par les réactifs ordinaires que ceux du verre. Les expériences que je vais rapporter montreront d'ailleurs combien cette action est limitée:

1°. En versant de l'eau bouillante dans un verre contenant quelques grammes de sesquichlorure violet, l'eau, après son refroidissement, devient seulement louche quand on y ajoute de l'azotate d'argent; l'ammoniaque n'y produit

aucun précipité d'oxyde de chrome ; la liqueur n'est nullement colorée en vert.

2°. On a fait bouillir, pendant douze heures, 300 centimètres cubes d'eau contenant en suspension 1 décigramme de sesquichlorure de chrome : on avait soin de remplacer de temps à autre l'eau évaporée ; cette ébullition prolongée n'a fait disparaître qu'une petite quantité des cristaux violets qui avaient été employés.

3°. 1 centigramme du même sesquichlorure a été mis en contact avec 200 centimètres cubes d'eau maintenue en ébullition dans un matras de verre ; on a vaporisé cette eau en presque totalité dans l'espace de deux heures ; après cette vaporisation, la majeure partie du sel était encore intacte, et le résidu aqueux n'a exigé, pour la précipitation du chlore, qu'un demi-centimètre cube d'une dissolution titrée d'azotate d'argent, correspondant à 0,00442 de chlore par centimètre cube : cette quantité représente 3 *milligrammes* de sesquichlorure, dont l'eau avait opéré la décomposition.

M. Pelouze a observé que le protochlorure d'étain et d'autres composés avides de chlore déterminent la dissolubilité du sesquichlorure de chrome dans les mêmes circonstances que le protochlorure de ce métal, c'est-à-dire alors même qu'ils sont employés en très-petite quantité ; cet habile chimiste considère ce fait comme contraire à la théorie que j'ai proposée pour expliquer cette singulière action dissolvante, théorie qui n'explique rien, d'ailleurs, puisqu'elle consiste à rapprocher cette action de celle que les ferments exercent sur les matières végétales, et à attendre, par conséquent, des progrès incessants de la science, une application définitive ; il admet, au contraire, que cette action du protochlorure d'étain vient à l'appui de l'explication donnée par M. Loewel, qui suppose que le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par son affinité

considérable pour le chlore ; qu'il lui en enlève le tiers de son chlore, pour se transformer lui-même en chlorhydrate de sesquioxyde, en produisant ainsi une quantité de protochlorure égale à celle employée pour engager l'action dissolvante; ce protochlorure agirait alors sur une nouvelle quantité de sesquichlorure, etc. Je reviendrai, dans une autre circonstance, sur cette explication, qui ne me paraît nullement admissible, par la raison qu'il n'est pas possible de comprendre comment un corps avide de chlore peut, en absorbant du chlore, se régénérer sous l'influence des affinités et des éléments qui viennent d'opérer sa décomposition. Je ferai remarquer seulement aujourd'hui que si j'avais observé le fait de l'action dissolvante du protochlorure d'étain sur le sesquichlorure de chrome, je l'aurais envisagé comme venant à l'appui du rôle exceptionnel que j'attribue au protochlorure de chrome : il me semble, en effet, fort simple d'admettre que le protochlorure d'étain commence par enlever du chlore au sesquichlorure de chrome, et qu'il produit, par conséquent, une quantité de protochlorure de chrome qui, tout en étant infiniment petite, suffit néanmoins pour déterminer la dissolubilité immédiate de toute la masse de sesquichlorure de chrome.

SUR QUELQUES COMBINAISONS NOUVELLES DU PERCHLORURE D'ÉTAIN;

PAR M. B. LEWY.

Le perchlorure d'étain, si remarquable par ses propriétés physiques et par les réactions intéressantes auxquelles il donne naissance, a déjà été l'objet d'un grand nombre de recherches. Cependant les combinaisons qu'il forme avec l'eau, avec les chlorures basiques, ainsi qu'avec quelques matières organiques, n'ont pas encore attiré toute l'attention des chimistes.

J'ai entrepris sur ce sujet un travail qui n'est pas enc terminé, mais dont je donne dès à présent les principa résultats.

Combinaisons avec l'eau.

On sait qu'en ajoutant une petite quantité d'eau au pe chlorure d'étain, tout se prend en une masse cristallin en y ajoutant une plus grande quantité d'eau, l'hydra ainsi formé se dissout, et, par une évaporation lente, j' obtenu de nouveau des cristaux, mais dont la forme n pu être déterminée à cause de leur grande déliquescenc Ces cristaux m'ont donné à l'analyse des résultats corre pondants à 5 équivalents d'eau; leur formule est, par co séquent, représentée par

$$SnCl^2 + 5HO.$$

Voici les données des analyses :

I. 1gr,869 de matière ont donné 0,802 d'acide stannique et 2,980 de cl rure d'argent.

II. 1gr,355 de matière ont donné 2,187 de chlorure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux no bres suivants :

	I.	II.		Calcul.	
Étain......	33,72	"	Sn........	58,8	33,68
Chlore.....	39,33	39,83	Cl^2.......	70,8	40,55
Eau.......	26,95	"	Aq^5.......	45,0	25,77

En exposant ces cristaux dans le vide au-dessus de l'aci sulfurique, ils perdent une certaine quantité d'eau de cr tallisation, et l'on finit par obtenir un hydrate qui ne co tient que 2 équivalents d'eau, et dont la formule est rep sentée par

$$SnCl^2 + 2HO.$$

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

1gr,470 de matière ont donné 0,745 d'acide stannique et 2,826 de chlor d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

			Calcul.	
Étain........	39,83	Sn...........	58,8	39,83
Chlore.......	47,49	Cl^2..........	70,8	47,96
Eau.........	12,68	Aq^2..........	18,0	12,21

Combinaisons avec des chlorures.

Le perchlorure d'étain possède, comme on sait, des propriétés analogues à celles des acides; il se combine aux chlorures basiques pour former des chlorures doubles, dont la plupart cristallisent avec beaucoup de facilité. Elles renferment toutes des équivalents égaux de perchlorure d'étain et de chlorure basique.

Les combinaisons formées par le chlorure de potassium et le chlorure d'ammonium sont anhydres; leurs formules doivent être représentées par

$$Sn\,Cl^2,\ K\,Cl;$$
$$Sn\,Cl^2,\ Cl\,Az\,H^4.$$

Les analyses de ces deux combinaisons m'ont donné les résultats suivants :

I. 1gr,214 de matière ont donné 0,452 d'acide stannique et 2,540 de chlorure d'argent.

II. 1gr,359 de matière ont donné 0,569 de sulfate de potasse.

III. 1gr,332 de matière ont donné 0,483 d'acide stannique et 2,810 de chlorure d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.		Calcul.	
Étain......	29,54	"	28,50	Sn.......	58,8	28,79
Chlore.....	51,61	"	52,04	Cl^2......	106,2	52,01
Potassium..	"	18,76	"	K........	39,2	19,19

I. 1gr,908 de matière ont donné 0,787 d'acide stannique et 4,422 de chlorure d'argent.

II. 2gr,906 de matière ont donné 193 centimètres cubes d'azote, à la température de 17 degrés et sous la pression de 0m,756.

III. 1gr,034 de matière ont donné 0,425 d'acide stannique et 2,403 de chlorure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Calcul.	
Etain......	32,42	″	32,30	Sn......	58,8	32,13
Chlore.....	57,17	″	57,33	Cl^2......	106,2	58,03
Azote......	″	7,70	″	Az......	14,0	7,65
Hydrogène.	″	″	″	H^4......	4,0	2,19

Celles qui sont formées par les chlorures de sodium, de strontium, de magnésium, de calcium et de barium renferment toutes de l'eau de cristallisation. D'après les analyses que j'ai exécutées jusqu'à présent, tout me fait supposer que la quantité d'eau renfermée dans ces dernières combinaisons correspond à 5 équivalents. Ces corps doivent donc être représentés par les formules suivantes :

$$Sn\,Cl^2,\ Na\,Cl + 5HO;$$
$$Sn\,Cl^2,\ Sr\,Cl + 5HO;$$
$$Sn\,Cl^2,\ Mg\,Cl + 5HO;$$
$$Sn\,Cl^2,\ Ca\,Cl + 5HO;$$
$$Sn\,Cl^2,\ Ba\,Cl + 5HO.$$

Voici les données des analyses :

I. 0gr,939 de matière ont donné 0,302 d'acide stannique.

II. 1gr,031 de matière ont donné 0,330 d'acide stannique et 0,293 de sulfate de soude.

III. 1gr,325 de matière ont donné 0,427 d'acide stannique et 2,410 de chlorure d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.		Calcul.	
Étain......	25,27	24,67	25,33	Sn.......	58,8	25,21
Chlore.....	″	″	44,87	Cl^2......	106,2	45,54
Sodium....	″	9,03	″	Na.......	23,2	9,94
Eau.......	″	″	″	Aq^5......	45,0	19,30

I. 0gr,834 de matière ont donné 0,248 d'acide stannique.

II. 1gr,322 de matière ont donné 0,394 d'acide stannique et 2,201 de chlorure d'argent.

III. 1gr,541 de matière ont donné 0,542 de sulfate de strontiane.

IV. 1gr,614 de matière ont donné 0,481 d'acide stannique et 2,683 de chlorure d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.		Calcul.	
Étain.....	23,37	23,42	"	23,36	Sn.....	58,8	23,17
Chlore....	"	41,07	"	41,00	Cl^2....	106,2	41,84
Strontium.	"	"	16,77	"	Sr.....	43,8	17,26
Eau......	"	"	"	"	Aq^5....	45,0	17,73

I. 1^{gr},093 de matière ont donné 0,368 d'acide stannique.

II. 1^{gr},064 de matière ont donné 0,357 d'acide stannique et 2,026 de chlorure d'argent.

III. 1^{gr},578 de matière ont donné 0,382 de sulfate de magnésie.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.		Calcul.	
Étain.... .	26,46	26,37	"	Sn........	58,8	26,41
Chlore.....	"	46,97	"	Cl^2........	106,2	47,71
Magnésium.	"	"	5,03	Mg........	12,6	5,66
Eau.......	"	"	"	Aq^5........	45,0	20,21

I. 1^{gr},045 de matière ont donné 0,337 d'acide stannique.

II. 1^{gr},367 de matière ont donné 0,438 d'acide stannique et 0,383 de sulfate de chaux.

III. 1^{gr},522 de matière ont donné 0,490 d'acide stannique et 2,804 de chlorure d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.		Calcul.	
Étain......	25,44	25,18	25,30	Sn......	58,8	25,56
Chlore.....	"	"	45,45	Cl^2......	106,2	46,17
Calcium....	"	8,24	"	Ca.......	20,0	8,69
Eau.......	"	"	"	Aq^5......	45,0	19,56

I. 1^{gr},232 de matière ont donné 0,335 d'acide stannique et 1,885 de chlorure d'argent.

II. 1^{gr},804 de matière ont donné 0,481 d'acide stannique et 0,735 de sulfate de baryte.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.		Calcul.	
Étain...........	21,37	20,95	Sn..........	58,8	21,11
Chlore..........	37,74	"	Cl^2..........	106,2	38,13
Barium.........	"	23,95	Ba..........	68,5	24,59
Eau............	"	"	Aq^5.........	45,0	16,16

Toutes ces combinaisons forment des beaux cristaux transparents et très-volumineux. M. de la Provostaye a eu la bonté de déterminer la forme cristalline de ces composés; et voici la Note qu'il m'a remise à ce sujet :

« *Le chlorure double d'étain et de potassium* présente de très-beaux cristaux de la forme d'octaèdres réguliers.

» *Le chlorure double d'étain et d'ammonium* présente également de très-beaux cristaux, d'un volume encore plus considérable, et la forme de ce composé est représentée par des octaèdres réguliers dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube.

» *Le chlorure double d'étain et de sodium* n'a pas pu être déterminé; autant qu'on en pouvait juger, il paraît être formé de petits prismes.

» *Le chlorure double d'étain et de strontium* se présente sous la forme de prismes allongés, cannelés et sans sommets déterminables.

» *Le chlorure double d'étain et de magnésium* semble cristalliser en rhomboèdres de 125 degrés environ. Cette mesure est néanmoins fort incertaine et approchée à 1 ou 2 degrés seulement. Il a été impossible d'obtenir une mesure plus exacte à cause de la grande déliquescence de cette combinaison.

» *Le chlorure double d'étain et de calcium* est encore plus déliquescent que le précédent; cette combinaison paraît, au premier coup d'œil, cristallisée en cubes. Cependant, en le posant sur le goniomètre et en mesurant deux angles supplémentaires, on a trouvé l'un de 84 à 86 degrés, et l'autre de 94 à 96 degrés. Il est donc probable qu'elle cristallise aussi en rhomboèdres.

» *Le chlorure double d'étain et de barium* n'a pas été déterminé; mais, autant qu'on pouvait juger, ce composé cristallin offre des petits prismes. »

Combinaisons avec des matières organiques.

En étudiant ces chlorures doubles, j'ai été tout naturellement amené à porter mon attention sur les belles combinaisons de bichlorure d'étain avec l'éther sulfurique, l'alcool, l'éther chlorhydrique et l'esprit-de-bois, dont M. Kuhlmann avait signalé l'existence, il y a déjà quelques années.

J'ai formé les corps décrits par M. Kuhlmann et j'ai confirmé l'exactitude de son travail, relativement à la préparation de ces composés. Mais, comme M. Kuhlmann n'avait pas fait l'analyse de ces corps, j'ai cru devoir vérifier l'opinion qu'il s'était formée sur leur composition. J'ai de même cherché à former quelques combinaisons nouvelles, et j'ai trouvé que le perchlorure d'étain se combine très-facilement avec l'éther oxalique, l'éther benzoïque, le benzoate de méthylène, l'éther acétique, l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'huile d'amandes amères, l'urée, le camphre, l'éthal, etc., etc. La plupart de ces combinaisons constituent de très-beaux cristaux; mais leur altération, facile au contact de l'air et même dans le vide, ainsi que leur purification difficile, ne m'ont pas permis jusqu'à présent de fixer la composition de tous ces corps d'une manière bien exacte.

Je me bornerai pour le moment à rapporter les analyses qui m'ont donné les résultats les plus nets.

La combinaison de perchlorure d'étain avec l'éther sulfurique forme des cristaux d'une très-grande beauté; ce composé s'obtient, comme M. Kuhlmann l'avait déjà indiqué, par le contact des deux corps, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur. Les cristaux se présentent sous la forme de tables rhomboïdales d'un aspect brillant et d'une netteté parfaite. Ils sont volatils sans décomposition, se dissolvent facilement dans un excès d'éther et se décompo-

sent au contact de l'eau. L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $1^{gr},164$ de matière ont donné 0,527 d'eau et 0,992 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},010$ de la même matière ont donné 0,373 d'acide stannique et 1,397 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},914$ d'une autre préparation ont fourni 0,403 d'eau et 0,772 d'acide carbonique.

IV. $1^{gr},891$ de la même matière ont fourni 0,706 d'acide stannique.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone..........	23,24	"	23,03	"
Hydrogène........	5,02	"	4,88	"
Oxygène..........	8,60	"	"	"
Étain.............	"	29,02	"	29,34
Chlore	"	34,12	"	"

Ces nombres correspondent très-bien à la formule

$$2\,C^4H^5O,\ Sn\,Cl^2;$$

on a, en effet:

C^8.............	48,0	23,57
H^{10}...........	10,0	4,91
O^2.............	16,0	7,86
Sn	58,8	28,88
Cl^2............	70,8	34,77
	203,6	99,99

La combinaison du perchlorure d'étain avec l'alcool anhydre a été obtenue en mettant simplement en contact les deux liquides. Pendant le mélange, j'ai toujours refroidi les substances au-dessous de 0 degré. La combinaison faite, je l'expose dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse en morceaux. Au bout de quelques jours, la combinaison se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques qui se dissolvent facilement dans un excès d'alcool, de sorte qu'on peut facilement les faire cristalliser de nouveau. Il ne faut cependant pas exposer ces cristaux pendant trop longtemps dans le vide; sans cela, ils s'altèrent facilement. L'analyse de ce composé m'a donné les ré-

sultats suivants :

I. $0^{gr},733$ de matière ont donné 0,239 d'eau et 0,382 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},861$ de matière ont donné 0,402 d'acide stannique et 1,148 de chlorure d'argent.

III. $1^{gr},114$ de matière ont donné 0,392 d'eau et 0,584 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},972$ de matière ont donné 0,456 d'acide stannique.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	14,21	"	14,29	"
Hydrogène........	3,62	"	3,90	"
Oxygène...........	12,59	"	"	"
Étain.............	"	36,69	"	36,87
Chlore............	"	32,89	"	"

Ces nombres correspondent assez bien à la formule

$$C^8 H^{12} O^5 Sn^2 Cl^2,$$

qui pourrait se décomposer en

$$2 C^4 H^5 O + 2 HO + Sn^2 \begin{cases} Cl^2 \\ O \end{cases};$$

on a, en effet :

C^8............	48,0	14,82
H^{12}..........	12,0	3,71
O^5............	40,0	12,36
Sn^2..........	117,6	36,32
Cl^2...........	106,2	32,74
	323,8	99,95

La combinaison du perchlorure d'étain avec l'éther oxalique a été produite de la même manière que la précédente. En ajoutant de petites quantités de perchlorure d'étain dans l'éther oxalique, il arrive un moment où tout se prend en une masse cristalline. Le composé cristallise sous forme de petites aiguilles groupées autour d'un centre commun. Ces cristaux s'altèrent très-facilement, et le mieux est de les analyser immédiatemet après les avoir formés. Au contact de l'eau, il se régénère de l'éther oxalique.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats sui-

vants :

I. $0^{gr},981$ de matière ont donné 0,232 d'eau et 0,629 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},776$ de matière ont donné 0,660 d'acide stannique et 2,472 de chlorure d'argent.

III. $1^{gr},216$ de matière ont donné 0,274 d'eau et 0,789 d'acide carbonique.

IV. $1^{gr},422$ de matière ont donné 0,530 d'acide stannique et 1,985 de chlorure d'argent.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone..........	17,48	"	17,69	"
Hydrogène........	2,62	"	2,50	"
Oxygène..........	16,27	"	16,09	"
Étain............	"	29,20	"	29,29
Chlore...........	"	34,33	"	34,43

Ces nombres correspondent parfaitement à une combinaison d'équivalents égaux de perchlorure d'étain et d'éther oxalique; on a, par conséquent, la formule suivante :

$$C^4H^5O,\ C^2O^3 + SnCl^2,$$

qui donne, en effet:

C^6.............	36,0	17,77
H^5.............	5,0	2,47
O^4.............	32,0	15,80
Sn.............	58,8	29,02
Cl^2............	70,8	34,94
	202,6	100,00

Pour faire l'analyse des diverses combinaisons qui font l'objet de cette Note, on a opéré comme il suit : Les éléments organiques ont été déterminés par les procédés ordinaires de combustion, au moyen de l'oxyde de cuivre, en terminant cette combustion dans un courant d'oxygène. Pour doser le chlore et l'étain, on a opéré sur une nouvelle quantité de matière; après l'avoir traitée par l'eau en grand excès, on a fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui a précipité l'étain à l'état de bisulfure. Ce précipité, recueilli et lavé, a été traité par

l'acide nitrique en excès, et converti en acide stannique dont la proportion a permis de calculer l'étain. La liqueur dont l'étain avait été séparé a été neutralisée par l'ammoniaque, puis l'hydrosulfate d'ammoniaque détruit par l'addition d'une quantité convenable d'oxyde de cuivre. La liqueur filtrée, traitée par l'azotate d'argent, a fourni un précipité de chlorure d'argent, qui a été recueilli à la manière ordinaire, et dont la proportion a permis de calculer celle du chlore contenu dans la matière.

J'ai reconnu que le procédé qui consisterait à détruire immédiatement, par un sel de cuivre, l'acide sulfhydrique libre, expose à des pertes dans le dosage du chlore, attendu qu'il se forme, dans ce cas, une combinaison insoluble qui retient un peu de chlore.

Je me propose, si les circonstances me le permettent, de soumettre à un examen approfondi les autres combinaisons cristallisées dont j'ai signalé la formation. Cette Note n'a pour objet que de prendre date pour un travail plus étendu.

ANALYSE DES LIMACES;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

Les limaces, comme on le sait, font partie de l'une des grandes classes du règne animal à laquelle on a donné le nom de mollusques. Ces animaux présentent beaucoup d'intérêt aux naturalistes, non-seulement par la singulière diversité de leur forme, mais aussi par les corps solides ou testacés si variés qu'ils produisent, comme nos collections nous en offrent tant d'exemples pour faciliter les progrès de la géologie. Cependant ces êtres singuliers paraissent avoir peu fixé l'attention des chimistes, car on dédaigne ordinairement les objets que l'on foule aux pieds.

Pour tâcher de remplir cette lacune et afin d'acquérir quelques notions générales sur la constitution chimique des mollusques, je me suis déterminé à entreprendre l'analyse de la petite limace grise, *Limax agrestis;* que l'on rencontre fréquemment dans les jardins et dans les champs, et qui a fait cette année de si grands dégâts dans toutes les cultures, en dévorant le produit de nos récoltes. En entreprenant ce travail, j'ai pensé aussi qu'il pourrait conduire au moyen d'arrêter la trop grande multiplication de ces animaux.

Avant tout, mon attention s'est portée sur la matière glaireuse qu'ils sécrètent perpétuellement de toutes leurs surfaces, et qui leur sert à s'attacher aux corps sur lesquels ils marchent.

Examen de la glaire des limaces.

La sortie de la glaire des limaces est singulièrement accélérée, lorsque ces animaux sont irrités par un moyen quelconque. Pour me la procurer, j'ai exposé des limaces avec une ou deux fois leur poids d'eau, à une température de 40 à 45 degrés, en les agitant jusqu'à ce qu'elles aient cessé de vivre.

Il en résulte une masse glaireuse, abondante, plus ou moins épaisse, que l'on pourrait obtenir plus commodément encore, en agitant ces animaux, soit dans de l'eau de chaux, soit dans de l'eau légèrement alcalisée par la potasse ou par l'ammoniaque. Voici les propriétés que j'ai reconnues à cette glaire obtenue par l'eau chaude. Elle est parfaitement transparente et sans couleur.

Lorsqu'elle ne retient pas une grande quantité d'eau, elle a l'aspect d'une gelée tremblante ; dans le cas contraire, elle file entre les doigts et ressemble à du blanc d'œuf. Cette matière rappelle au bleu le papier rougi par le tournesol; elle contient, en effet, une petite quantité de potasse libre rejetée continuellement à l'extérieur par l'animal, et qui me paraît indispensable pour la sécrétion de sa glaire. Lors-

qu'elle n'a pas trop de consistance, cette glaire paraît, jusqu'à un certain point, soluble dans l'eau; car, délayée avec celle-ci, il en sort avec lenteur, par la filtration, un liquide glaireux et filant, moussant beaucoup par l'agitation, et qui est précipité en gros flacons par le tannin, et en masses agglomérées par les acides. Il est aussi précipité par les sels métalliques. La glaire des limaces, desséchée à une douce chaleur, se gonfle dans l'eau, y devient transparente, file entre les doigts et reprend ses qualités primitives; ce qui n'a plus lieu lorsque la même matière a été desséchée à la température de l'eau bouillante, et cependant la glaire des limaces ne perd nullement sa transparence par l'ébullition. La même matière desséchée, exposée au feu, brûle avec beaucoup de flamme et laisse une cendre blanche assez abondante, formée de carbonate de chaux, de chlorure de potassium, de sulfate de potasse, de carbonate de potasse et d'un peu de phosphate de chaux. A la distillation sèche, elle fournit du carbonate d'ammoniaque et de l'huile empyreumatique. La glaire exsudée par les limaces se dissout facilement dans l'eau faiblement alcalisée. Cette dissolution est coagulée par les acides en une masse hyaline, glaireuse, qui, par sa transparence, est comparable à l'humeur vitrée de l'œil des grands animaux. Mais si la même dissolution glaireuse alcaline est abandonnée à elle-même pendant quelques jours, non-seulement elle perd tout à fait son état glaireux, mais les acides ne forment plus alors qu'un léger précipité très-divisé; plus tard encore, ils y produisent à peine un changement apparent. On se tromperait en supposant que, sous l'influence prolongée de l'eau alcalisée sur la matière glaireuse des limaces, celle-ci éprouve, par l'alcali, des modifications qui en changent la nature; car je me suis assuré que cette matière, d'une consistance épaisse, obtenue sans l'intervention des alcalis, pouvait d'elle-même, au bout de deux ou trois jours, se liquéfier, perdre son état glaireux, pour se transformer en une dissolution susceptible

d'être coagulée par la chaleur et offrant les principaux caractères de l'albumine, tandis que j'ai déjà dit que la glaire récente des limaces n'est nullement coagulée par la chaleur.

L'eau de chaux dissout la glaire des limaces. Si l'on plonge ces animaux dans de l'eau de chaux, il en résulte bientôt une liqueur épaisse, filante comme du blanc d'œuf, qui n'est point troublée par les acides, en sorte qu'ils ne paraissent y produire aucun changement; mais il n'en est point ainsi, car le filtre sépare la glaire d'un liquide sans consistance. La même dissolution calcique est coagulée par l'alun et par les sels métalliques. Le plombate de chaux dissous dans l'eau la précipite aussi entièrement. Le nitrate de cuivre y forme un coagulum vert abondant qui retient tout le sel cuivreux. Le sublimé corrosif y produit un coagulum blanc, volumineux, qui entraîne tout le sel mercuriel, en sorte que l'hydrosulfate d'ammoniaque n'en indique plus aucune trace dans la liqueur filtrée; d'où il résulte que cette dissolution mucoso-calcique pourrait, au besoin, servir de contre-poison pour les sels métalliques, excepté pourtant les préparations arsenicales. J'ai cherché à m'assurer jusqu'à quel point la chaux, recommandée depuis longtemps par les cultivateurs pour détruire les limaces, pouvait agir sur ces animaux, et j'ai reconnu que de l'eau de chaux étendue de trois fois son volume d'eau suffisait pour les tuer. De l'eau à peine alcalisée par la potasse, dans laquelle on les plonge, les fait périr beaucoup plus promptement encore, en déterminant la sortie d'une grande quantité de glaire. Les sels métalliques produisent, dans cette dissolution épaisse et filante, des masses coagulées abondantes; celle qui est formée par le nitrate de cuivre se dissout dans un excès de potasse et donne une liqueur violette. La dissolution de la glaire des limaces dans l'eau alcalisée par la potasse, évaporée, laisse un résidu en partie soluble dans l'eau, qui n'est plus coagulé à l'état

glaireux par les acides; ceux-ci ne produisent plus alors qu'un précipité floconneux comparable à l'albumine coagulée.

Un résultat semblable est obtenu lorsqu'on abandonne, pendant un certain temps, la dissolution glaireuse à elle-même. Les limaces qui ont séjourné dans l'eau alcalisée par la potasse, étant mises ensuite en macération dans l'eau pure, augmentent de volume, s'y gonflent, deviennent transparentes, ce qui peut offrir un moyen d'étudier leur organisation. Un peu plus tard, tout le corps de ces animaux, formé d'une multitude innombrable de muscles blancs, se résout en une glaire transparente semblable à celle qu'ils sécrètent perpétuellement de leur peau; en sorte qu'il ne semble manquer à leur corps que des traces de potasse pour être réduit en glaire filante, ce qui fait comprendre l'action délétère des alcalis très-affaiblis sur ces mollusques.

Un semblable résultat est obtenu instantanément lorsque, après avoir lavé des limaces préalablement immergées dans l'eau alcalisée, et rappelant à peine au bleu le papier de tournesol, on les met en ébullition avec de l'eau; le tout se réduit, en effet, en un mucilage glaireux, transparent, incolore, tandis que, dans son état naturel, le corps des limaces se contracte et résiste à l'action de l'eau bouillante. L'eau, alcalisée par l'ammoniaque, produit sur la glaire des limaces le même effet que l'eau alcalisée par la potasse. On obtient d'abord une dissolution visqueuse filante, que les acides coagulent en glaire transparente, résultat qui cesse d'avoir lieu si la dissolution a été conservée; car alors elle perd son état glaireux, et les acides n'en séparent plus qu'un précipité très-divisé; plus tard encore ils ne la précipitent plus du tout. Le précipité divisé dont je viens de parler, rassemblé sur un filtre, ressemble à de l'empois; il ne m'a point paru acide, quoiqu'il se dissolve avec la plus grande facilité dans les alcalis affaiblis, en produisant des

liqueurs mucilagineuses, qui n'ont point de viscosité. Lorsque, dans l'eau rendue alcaline par l'ammoniaque, on met des limaces, indépendamment de la dissolution glaireuse épaisse, qui en résulte, le corps des mêmes animaux peut aussi, étant mis en ébullition avec de l'eau, se réduire en glaire transparente. De tous les poisons que j'ai essayés sur les limaces, il n'en est aucun qui m'ait paru aussi délétère pour ces animaux que les alcalis.

En voici un exemple remarquable. Que l'on mêle à un litre d'eau de pluie une goutte d'ammoniaque ou une quantité correspondante de potasse, on conçoit qu'un pareil mélange qui rappelle à peine au bleu le papier rougi par le tournesol, ne doit causer aucune impression sur nos organes; et cependant, si l'on met des limaces dans une portion de cette liqueur, elles y périssent, tandis que d'autres limaces plongées dans une même quantité d'eau de pluie s'échappent du vase où on les a mises. Il me paraît difficile de trouver des poisons plus énergiques que ceux que je viens d'indiquer pour tuer les limaces; c'est pourquoi je pense qu'une légère dissolution de potasse, ou plus économiquement encore, de la vieille lessive, après avoir servi à nettoyer le linge, suffisamment étendue d'eau et mélangée avec un peu de chaux éteinte, atteindra beaucoup plus facilement le but qu'on se propose, que la chaux seule répandue en poussière; car celle-ci, en se convertissant bientôt en carbonate, perd son action sur les limaces. Au surplus, un habile cultivateur m'a fait observer dans ses champs des limaces légèrement saupoudrées de chaux, qui parvenaient à s'en débarrasser par la sécrétion de leur glaire et en s'agitant sur le sol. C'est afin de remédier à cet inconvénient qu'il a cru devoir y faire passer le rouleau.

D'après les propriétés de la glaire des limaces que je viens d'exposer, on voit que cette matière peut être considérée comme une espèce de mucus qui paraît particulier aux mollusques.

De la limacine.

Je désigne sous le nom de *limacine* une substance animale qui m'a paru offrir des caractères particuliers. Je l'ai obtenue en faisant bouillir des limaces dans de l'eau pure. En évaporant la liqueur mucilagineuse, on a un extrait desséché ; après avoir été traité avec de petites quantités d'eau froide pour lui enlever une matière extractiforme, il laisse un résidu composé, en grande partie, de mucus divisé et de limacine.

Afin d'en séparer celle-ci, il ne s'agit que de faire chauffer le résidu avec de l'eau et de jeter la liqueur bouillante sur un filtre entretenu à la température de l'ébullition ; il en sort avec lenteur une liqueur transparente qui se trouble aussitôt qu'elle se refroidit et laisse déposer une matière blanche opaque qui est la limacine. Cette matière desséchée est blanche, sans cohésion, et se laisse facilement pulvériser entre les doigts comme une substance terreuse. Elle est soluble jusqu'à un certain point dans l'eau froide, surtout dans son état hydraté. Délayée avec ce liquide bouillant, elle s'y dissout ; mais la liqueur transparente, un peu mucilagineuse, se trouble en se refroidissant et laisse déposer une partie de la matière dissoute, en flocons blancs, caséiformes, très-divisés. Si on filtre la liqueur refroidie et qu'on la fasse évaporer, elle ne tarde point à former, sur les parois de la capsule de verre, des zones blanches. Par suite de cette évaporation, on obtient un résidu blanc, opaque, ayant l'apparence d'un sel terreux, médiocrement soluble dans l'eau froide et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où une partie de la matière se précipite par le refroidissement. La limacine, en dissolution dans l'eau froide, est précipitée par le tannin et par les sels métalliques tels que le sublimé corrosif, l'acétate de plomb, le sulfate ferrique, l'acétate de cuivre, l'acétate de manganèse. L'oxalate d'ammoniaque n'a produit aucun changement apparent.

La même matière, dans son état hydraté, est neutre au papier réactif. Elle se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau légèrement alcalisée par la potasse. Un peu d'acide versé dans la liqueur en sépare un précipité blanc opaque, soluble dans un excès d'acide. En faisant bouillir et évaporer dans une capsule d'argent cette dissolution alcaline, la limacine n'éprouve aucune altération, et le métal n'est point terni.

La même substance se dissout aussi facilement dans l'eau alcalisée par l'ammoniaque, ainsi que dans l'eau de chaux, d'où elle est précipitée par les acides. Mise en contact avec l'acide chlorhydrique concentré, elle s'y dissout sans que la liqueur se colore en bleu, comme cela a lieu avec l'albumine et la légumine. Si par l'évaporation ménagée on chasse la majeure partie de l'acide chlorhydrique, la limacine reparaît avec ses propriétés. La même matière se dissout dans l'alcool bouillant; il en résulte une liqueur presque incolore, laquelle, évaporée, laisse un résidu blanc d'un aspect terreux, sur lequel l'eau froide paraît avoir peu d'action; mais ce résidu se redissout complétement à chaud en un liquide limpide qui, en se refroidissant, se prend en une sorte de bouillie blanche susceptible aussi de se redissoudre par l'application de la chaleur. La limacine en bouillie, abandonnée à elle-même, se liquéfie en se putréfiant comme les substances animales. A la distillation sèche, elle fournit du carbonate d'ammoniaque. Il reste un charbon qui, brûlé, laisse un peu de cendre contenant des traces de carbonate de chaux.

Telles sont les propriétés que m'a offertes la limacine. On peut supposer qu'on la retrouvera dans d'autres gastéropodes nus, aussi bien que dans ceux qui habitent une coquille, comme les hélices ou colimaçons, dont l'animal a tant de ressemblance avec les limaces. Il serait possible aussi qu'elle fît partie constituante de tous les mollusques.

Action de l'alcool sur les limaces.

J'ai mis de l'alcool à 32 degrés Baumé en ébullition, à différentes reprises, sur des limaces, dans l'espérance d'obtenir une plus grande quantité de limacine que par le moyen indiqué ci-dessus; mais le résultat n'a pas mieux rempli mon attente. J'ai obtenu un liquide mucilagineux, moussant beaucoup par l'agitation, lequel s'est filtré lentement à travers une mousseline, en raison du mucus très-divisé qui obstruait celle-ci. Ce liquide a laissé, après son évaporation, un résidu qui, après avoir été lavé avec une quantité d'eau froide suffisante pour que la matière extractiforme fût dissoute, a laissé de la limacine mélangée à du mucus divisé, et à une petite quantité de matière grasse verte.

L'alcool à 36 degrés Baumé bouillant, appliqué plusieurs fois à la matière extractiforme obtenue par l'évaporation de l'eau de lavage dont je viens de parler, n'en a dissous qu'une petite portion. Celle-ci était d'une saveur amère, attirait l'humidité de l'air, et rougissait le papier de tournesol. Redissoute dans l'eau, elle tait précipitée par le tannin, le sublimé corrosif, l'acétate de cuivre et l'acétate de plomb. Une portion du même extrait alcoolique, exposée au feu, brûle avec beaucoup de flamme et laisse un résidu fondu alcalin formé de chlorure de potassium et de carbonate de potasse; d'où il suit que cet extrait contenait un acide organique en combinaison avec la potasse. J'avais tenté d'obtenir cet acide en le précipitant avec l'acétate de plomb, et décomposant le précipité, préalablement lavé à l'eau chaude, par l'hydrogène sulfuré; mais la trop petite quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis d'apprécier la nature de cet acide. La matière qui a refusé de se dissoudre dans l'alcool à 36 degrés bouillant, ayant été desséchée, est inaltérable à l'air, a un aspect gommeux, et peut se réduire en une poudre d'un brun rougeâtre qui ressemble à du kermès. Sa dissolution dans l'eau n'est

point sensiblement troublée par les sels métalliques, tels que l'acétate de plomb, le sublimé corrosif, le sulfate ferrique. Le silicate de potasse ne produit point de changement non plus que de l'eau de chaux; mais le tannin y forme un précipité qui disparaît à la chaleur, et se reproduit par le refroidissement.

Au reste, cette matière animale me paraît semblable à celle qui se produit spontanément, soit dans la glaire des limaces, soit dans ses dissolutions alcalines conservées.

Action de l'éther sur les limaces.

Les limaces, après avoir été traitées, comme il a été dit, par l'alcool faible bouillant, ont été mises en digestion avec de l'éther; il en est résulté une liqueur verte, laquelle a laissé, après son évaporation, une huile d'un vert foncé. Cette huile est fluide à la température ordinaire de l'atmosphère; elle se fige par le froid, à peu près comme l'huile d'olive, et se saponifie comme elle.

Les limaces n'ayant aucune pièce solide ou squelette qui puisse servir à leur mouvement, on comprendra que ceux-ci auraient été beaucoup plus lents encore si, au lieu d'être lubréfiés par une huile fluide, le corps de ces mollusques eût renfermé une graisse semblable à celle des animaux vertébrés. On sait d'ailleurs que les organes mobiles sur eux-mêmes de ceux-ci, tels que les yeux, sont environnés d'une graisse presque fluide, tandis que, près des reins, cette graisse a une consistance très-ferme.

De l'osselet des limaces.

J'ai porté aussi mon attention sur l'osselet libre que l'on trouve caché dans la partie antérieure la plus saillante des limaces. Il m'a été facile de me procurer une assez grande quantité de ces osselets, en traitant des limaces avec une dissolution de potasse étendue qui dissout leur corps, à l'exception de cet osselet.

Sa forme est ellipsoïde; il pèse environ 2 centigrammes. Son aspect est d'un blanc nacré, comme des perles. Il se dissout avec vive effervescence dans l'acide chlorhydrique affaibli, en laissant du mucus. L'ammoniaque, ainsi que l'eau de chaux, ne produisent aucun changement dans la dissolution; mais l'oxalate d'ammoniaque y produit un précipité abondant d'oxalate de chaux; d'où il suit que cet osselet est formé de carbonate de chaux. Il a, en effet, tous les caractères d'une véritable coquille, et ce n'est pas sans raison que Cuvier regarde les limaces comme des testacées à coquille cachée. Au surplus, je ne comprends pas que celle-ci puisse être de quelque utilité à l'animal qui en est pourvu; ne semblerait-il pas plutôt que sa formation n'est qu'une suite nécessaire du plan d'organisation tout particulier établi par la nature pour produire les mollusques? Quoi qu'il en soit, cette coquille de la limace, comme toutes les autres coquilles, paraît être le résultat d'une transsudation ou d'une sécrétion particulière du carbonate de chaux, par l'intermédiaire du mucus. Mais, dans ce dernier, à quel état se trouve la chaux pour produire, dans le sein des eaux aussi bien que partout à la surface du globe, les coquillages qui y sont répandus avec tant de profusion? C'est une question qui me paraît fort intéressante à résoudre, et qui mérite de fixer l'attention des chimistes.

J'ai aussi examiné la mâchoire, ou plutôt la petite dent faite en croissant dont la bouche de la limace est armée. Cette dent ne m'a offert pour résultat que du mucus endurci, retenant un peu de carbonate de chaux.

Incinération des limaces.

100 grammes de limaces ont été desséchés, puis exposés au feu dans un creuset de platine; elles ont brûlé avec beaucoup de flamme, en laissant un charbon qui s'est assez facilement réduit en une cendre grisâtre du poids de $3^{gr},92$. Elle a fourni $0^{gr},3$ de sels solubles dans l'eau, et a été ana-

lysée en suivant la marche indiquée par M. Berthier l'analyse des cendres.

En résumé, je crois pouvoir conclure de mes reche que 100 parties de la petite limace grise sont com des matières suivantes :

Eau	8[illegible]
Mucus particulier	[illegible]
Matière animale insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau.	[illegible]
Limacine, quantité indéterminée	
Matière animale soluble dans l'alcool et dans l'eau	[illegible]
Huile verte fluide à la température de l'atmosphère	[illegible]
Acide organique uni à la potasse; quantité indéterminée	
Carbonate de potasse	[illegible]
Chlorure de potassium mêlé de chlorure de sodium	[illegible]
Sulfate de potasse	[illegible]
Carbonate de chaux	[illegible]
Phosphate de chaux	[illegible]
Magnésie	[illegible]
Phosphate de fer	[illegible]
Oxyde de manganèse	[illegible]
Silice	[illegible]
	9[illegible]

NOUVEAUX ESSAIS SUR LE DIASPORE DE SIBÉRIE;

PAR M. A. DAMOUR.

Le diaspore, dont les caractères remarquables ont sc attiré l'attention des minéralogistes, a été très-bien et analysé par MM. Children, Dufrénoy et Hess. serais donc abstenu d'en parler à mon tour, si je n'av lieu de reconnaître dernièrement sur ce minéral un priété assez singulière que je n'ai vue mentionnée part. On sait que le diaspore est un hydrate d'al cristallisé. Les expériences de M. Dufrénoy nous ont que ce minéral, soumis à une digestion prolongée l'acide sulfurique bouillant, résiste non-seulement à l' dissolvante de cet agent énergique, mais qu'il co

encore toute son eau de combinaison. En renouvelant cette expérience, j'ai obtenu les mêmes résultats; mais j'ai reconnu ensuite que le diaspore, privé de son eau par la calcination, se laissait dissoudre en presque totalité, à l'aide de la chaleur, par l'acide sulfurique.

Cette propriété est l'inverse de celle que les chimistes observent constamment sur les hydrates et, en général, sur les matières qui n'ont pas été soumises à la calcination. Ces matières, en effet, pour la plupart, perdent leur solubilité dans les acides, après qu'elles ont été chauffées au rouge. Ici, c'est le contraire : l'état moléculaire particulier à l'hydrate d'alumine cristallisé, qui constitue le diaspore, paraît donc être le seul obstacle à l'affinité naturelle de cet hydrate pour l'acide sulfurique, puisque la calcination, en détruisant cet arrangement des molécules, restitue à l'alumine ses propriétés ordinaires.

J'ai cru pouvoir mettre à profit cette observation pour simplifier la méthode d'analyse du diaspore.

J'ai d'abord purifié le minéral réduit en poudre très-fine, en le faisant digérer, à une chaleur modérée, avec de l'acide chlorhydrique étendu. Il s'est dissous ainsi une quantité notable d'oxyde de fer mélangé accidentellement. La poudre, lavée, était d'une blancheur parfaite.

Le dosage de l'eau m'a donné, dans trois opérations différentes, des résultats presque identiques. A cet effet, après avoir desséché la poudre du minéral en la laissant séjourner sous une cloche au-dessus d'une couche de ponce humectée d'acide sulfurique, j'ai pesé cette poudre et je l'ai introduite dans un petit creuset de platine, muni de son couvercle. Pour éviter toute projection de la poudre du minéral, j'ai placé le creuset dans un autre, de même métal. Le tout étant équilibré sur le plateau de la balance, j'ai retiré les creusets pour les soumettre à la température la plus élevée que pût produire la flamme d'un éolipyle à alcool. J'ai fait refroidir ensuite les creusets dans un bocal fermé d'un

bouchon de verre et contenant des morceaux de chlorure calcique fondu. Après le refroidissement complet, j'ai équilibré de nouveau. La différence observée dans les poids avant et après la calcination a été attribuée à la quantité d'eau dégagée.

gr 0,8650	ont donné	gr 0,1295 d'eau	En 10,000es. 0,1497
1,0523		0,1575	0,1496
0,4930		0,0735	0,1490

Pour attaquer le diaspore privé d'eau, j'ai versé de l'acide sulfurique hydraté sur la poudre du minéral restée dans le creuset qui avait servi à sa calcination. Le tout a été chauffé au bain de sable de manière à volatiliser la majeure partie de l'acide sulfurique; lorsque la matière est devenue à l'état de consistance pâteuse, j'ai ajouté de l'eau qui a dissous ainsi une grande quantité de sulfate d'alumine. J'ai décanté cette dissolution que j'ai remplacée par une nouvelle quantité d'acide sulfurique. La même opération a été renouvelée cinq fois. Enfin, j'ai filtré la liqueur alumineuse pour séparer un faible dépôt terreux et de couleur blanche. Cette matière terreuse, qui résistait à l'action prolongée de l'acide sulfurique, contenait encore beaucoup d'alumine; humectée avec du nitrate de cobalt et chauffée au rouge, elle prenait une teinte bleue très-prononcée; elle se dissolvait facilement dans le sel de phosphore.

La dissolution de sulfate d'alumine a été sursaturée par le carbonate ammoniacal. L'alumine a été recueillie sur un filtre, lavée pendant longtemps et chauffée au rouge vif. Sa couleur est devenue très-blanche, et la calcination avec le nitrate de cobalt lui a communiqué une belle teinte bleue. 0gr,4930 de diaspore ont donné:

		En 10,000es.	Oxygène.	Rapport.
Eau	0,0735	0,1490	0,1324	1
Alumine	0,3940	0,7991	0,3732	3
Matière inattaquée	0,0290	0,0580	"	"
	0,4965	1,0061		

Si l'on considère que la majeure partie de la matière inattaquée est formée d'alumine, le rapport de 1 à 3 entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de l'alumine se trouve parfaitement exact. Cette analyse est assurément superflue après les résultats obtenus par M. Dufrénoy et par M. Hess, qui s'accordent pour assigner au diaspore la formule

$$\ddot{\overline{Al}}\dot{\overline{H}}.$$

En la présentant ici, j'ai eu seulement pour objet de mettre en évidence une propriété digne d'attention, et qui, je crois, n'a encore été observée sur aucun autre minéral.

Résultats de nos recherches sur les changements du climat de la France;

PAR M. LE Dr FUSTER.

Le climat de la France a changé par degrés de deux manières en dix-neuf cents ans. Très-rigoureux à la conquête de César, cinquante ans avant l'ère chrétienne, il s'échauffa peu à peu à dater du Ier siècle de cette ère. La vigne, retirée jusque-là avec le figuier et l'olivier derrière le rideau des Cévennes, put se propager depuis d'abord sur les rives de l'Isère, dans le Bordelais et le Berri, bientôt après à travers l'Auvergne et dans la Franche-Comté. Toutefois le degré d'échauffement du climat ne lui permit pas pour le moment de monter au delà du 47e parallèle. Elle ne se trouvait pas plus loin en 96, lorsque Domitien la fit arracher de la Gaule. Le climat continuant à s'amender, la vigne franchit cette barrière, atteignit la Loire à la fin du IIIe siècle, date de sa replantation, et se propagea pendant le IVe, à l'ouest du côté de Paris, à l'est du côté de Trèves. Sa ligne de culture affecte dès lors une direction oblique, abaissée vers l'ouest et relevée vers l'est.

D'autres progrès suivirent les précédents. La France, au VIe siècle, avait un climat beaucoup plus doux que celui de la France de notre époque. L'agriculture en fit ses profits : la vigne s'étendit en Bretagne, en Normandie et en Picardie. Son climat gagna encore après ce siècle. C'est alors que la vigne couvrit tout le nord du pays. La vigne, au moyen âge, remplissait l'Ile-de-France, la Bretagne, la Normandie, la Picardie, l'Alsace, la Lorraine, le Hainaut et le Brabant; elle avait, sous ces régions, des raisins mûrs le 6 août et on la vendangeait chaque année au milieu du mois de septembre. Les vins de ces vignobles étaient fort abondants, se conservaient très-bien, n'avaient aucun mauvais goût et se recommandaient en beaucoup d'endroits par leur force, leur consistance, leur délicatesse ou leur agrément. Telles étaient, en particulier, les qualités des vins de Suresnes, de Sèvres, d'Argenteuil, de Ruel, de Meudon près Paris, de Vernon, d'Argences, de Mantes en Normandie, de Soissons en Picardie, de la Bretagne et d'Orléans. Cet état de choses a duré cinq ou six siècles; il s'est soutenu sans altération notable à travers des influences sociales, commerciales et économiques tout à fait contraires.

Le climat de la France s'est détérioré depuis cette époque. Sa détérioration s'est opérée aussi graduellement et de proche en proche. Commencée vers le XIIe siècle, elle a substitué un froid et des vicissitudes croissantes à la chaleur et à l'égalité croissantes de la période d'amélioration; son action progressive a frappé aux XIIe et XIIIe siècles les vignobles de l'Artois, de la Flandre, de la Picardie, de la Normandie et de la Bretagne; au XVIe, ceux de l'Ile-de-France et de l'Orléanais; au XVIIIe, les cultures spéciales des contrées du Midi.

Ces améliorations et ces détériorations climatoriales grandissent de siècle en siècle, et se superposent, en quelque sorte, comme par couches successives. Au Ier siècle de l'ère chrétienne, le climat de la Gaule, fort adouci depuis Jules

César, passait encore pour très-froid, très-variable et très-pluvieux; cependant il était déjà plus chaud, moins agité et moins humide que du temps de Strabon. Sous Strabon, la vigne réussissait mal au-dessus des Cévennes, tandis qu'à la mort de Pline, environ un siècle après, elle remplissait la Viennaise, l'Auvergne, le Bordelais, le Berri et la Franche-Comté. D'autres progrès aux IIIe et IVe siècles la portèrent successivement sur la Loire, sur la Seine et sur la Moselle. Les améliorations du moyen âge lui ouvrirent enfin nos contrées les plus reculées.

Les dégradations du climat se surajoutent aussi de siècle en siècle; les premiers refroidissements emportent les vignes de l'extrémité septentrionale du royaume; les refroidissements ultérieurs suppriment ou altèrent la plupart de celles du nord-ouest; la succession des refroidissements précipite ou complète ces disparitions, ces dépérissements. Les améliorations datent du Ier siècle de notre ère et continuent sans interruption pendant dix à douze siècles; les détériorations en ont pris la place du XIe au XIIe siècle, et elles continuent sous nos yeux depuis huit à neuf siècles. Dans ces progressions contraires, le climat se pénètre de plus en plus, à chaque siècle, du caractère de la progression dominante : il se montre ainsi de plus en plus chaud et égal de siècle en siècle durant la période d'amélioration, et de plus en plus froid et variable de siècle en siècle durant la période de détérioration.

Ces deux séries de modifications naissent et cheminent dans des directions inverses. Les améliorations partent du midi pour s'avancer vers le nord; les détériorations commencent au nord pour descendre vers le midi. Lorsque le climat s'échauffe, la vigne débouche par la Province romaine et s'élève assez rapidement du côté du centre; l'accroissement de la température l'engage ensuite dans le nord; bientôt elle le remplit et s'y acclimate : un dernier progrès en assure la prospérité sous les plus hautes latitudes. Au point

de départ de la détérioration, nos vignobles disparaissent de l'extrémité nord; ses progrès les chassent ensuite du nord-ouest; la dégradation atteint bientôt ceux du centre; le midi enfin voit reculer l'olivier et réduire la culture de l'oranger.

Les modifications du climat embrassent tout le pays. Sous César, c'est l'ensemble de la Gaule qui souffre un froid intense, des grandes pluies et des tempêtes violentes. Quand sa rigueur s'apaise, son adoucissement se propage dans tous les sens. La ligne de culture de la vigne, au Ier siècle de notre ère, s'étend de la Franche-Comté au Bordelais, par la Viennaise, l'Auvergne et le Berri. Aux IVe et Ve siècles, Julien constate sa douceur à Paris sous le 48e parallèle, Ausonne à l'ouest et à l'est du côté de Bordeaux et de Trèves, Sidoine-Apollinaire en Auvergne dans le sud-est. Grégoire de Tours et les chroniques contemporaines n'excluent aucune région de l'amendement survenu pendant les VIe et VIIe siècles. Les améliorations du moyen âge comprennent encore toutes les contrées. Nos dégénérations climatériques sont générales aussi. Le Boulonnais, le Ponthieu, l'Artois, la Flandre en ressentent à la fois les premières atteintes; viennent ensuite la Picardie, la Bretagne, la Normandie, en attendant l'Ile-de-France, le Maine, l'Anjou, l'Orléanais et la Bourgogne. Dans le midi enfin, l'olivier recule sur toute la ligne de sa culture, et les orangers en pleine terre se sont retirés à la fois du Roussillon, du Languedoc, du Dauphiné et de la Provence.

Notre table générale des intempéries de la France depuis les premiers siècles de l'ère chrétienne corrobore les résultats précédents. Cette table, composée en compte rond de cinq cent cinquante intempéries, montre une disproportion extraordinaire entre les chiffres de ces perturbations du IVe au XIIe siècle comparativement à leur chiffre du XIIe siècle au XIXe.

Ainsi, les sept premiers et demi de la série chronologique

n'en fournissent que cent huit, quand les sept derniers et demi jusqu'en mil huit cent en produisent trois cent soixante-douze ou plus de trois fois le chiffre de la première moitié. Leur accroissement est déjà très-sensible de deux en deux siècles; voici le chiffre de cette progression du IVe siècle jusqu'à nos jours: 12, 26, 37, 47, 65, 88, 98, 175. Ce dernier chiffre ne comprend encore qu'un siècle et demi: le XVIIIe et la moitié du siècle actuel.

Nous devons remarquer qu'au commencement de la série, la rareté des observations a nécessairement réduit la quantité des observations; tandis que, par la raison contraire, la fin de la série doit offrir nécessairement un plus grand nombre d'observations. Retranchons donc, pour égaliser les rapports, les deux premiers et les deux derniers siècles de notre série, en la commençant au VIe, date des travaux historiques de Grégoire de Tours, et en la terminant au XVIIe, époque des observations météorologiques régulières; cet intervalle de douze siècles ne dément pas la progression précédente; elle continue à s'accroître de deux en deux siècles, en sorte que la première moitié du VIe au XIIe en donne cent deux, et que la seconde moitié du XIIe au XVIIIe n'en donne pas moins de deux cent cinquante et une. C'est toujours et par toutes les combinaisons une série croissante d'intempéries pendant les six derniers siècles que pendant les six siècles antérieurs. La progression des grands hivers en particulier est surtout très-frappante. Celle-ci se prononce de trois en trois siècles; en voici les termes du VIe au XVIIIe siècle: 4, 22, 34, 44.

Les nouveaux travaux sur les glaciers des Alpes consacrent d'une manière éclatante l'existence des périodes successives d'échauffement et de refroidissement de notre climat. Les observations de MM. Venetz, Charpentier et Agassiz démontrent, en effet, dans nos temps historiques, l'extension des glaciers des Alpes fort au delà des limites

qui les circonscrivent aujourd'hui, que la plupart de ces glaciers s'étaient écoulés ou avaient diminué par la suite, en sorte que dans le moyen âge l'ensemble des glaciers de ces montagnes était notablement réduit; que ces glaciers ont grandi et se sont multipliés depuis le moyen âge, qu'ils ont envahi successivement les divers passages des Alpes, et qu'ils ne cessent encore de s'étendre de plus en plus.

Les causes de ces transformations climatoriales ne sont autres que les variations successives dans l'état de la surface du sol, variations qui dépendent elles-mêmes du jeu des phénomènes météorologiques et de l'action des sociétés humaines. Les impressions de l'atmosphère ne cessent pas un seul instant de tourmenter le sol. Le froid, la chaleur, la sécheresse, l'humidité, les neiges, les gelées, les dégels, les orages, les pluies, les vents et les vicissitudes en altèrent de toutes parts la constitution, les formes et les rapports. Ainsi se sont modifiés en dix-neuf cents ans la constitution, les formes et les rapports des diverses parties du sol de la France. L'action de l'homme concourt avec l'influence des phénomènes météorologiques; elle se manifeste par les changements qu'il opère à la surface du sol au gré de ses besoins, de ses passions ou de ses caprices. Ces deux ordre d'actions, observées et suivies, non-seulement en France mais dans les contrées de l'Europe en relation avec elle, expliquent et justifient les modifications séculaires de notre climat.

NOTE SUR L'ESSENCE D'ABSINTHE ;

PAR M. F. LEBLANC.

J'ai entrepris, il y a déjà plus d'un an, quelques recherches sur l'essence d'absinthe du commerce; je me propose de continuer ces recherches maintenant que je possède une quantité suffisante de matière pour en étudier de plus près les propriétés. Cette Note n'a pour objet que de prendre date des faits que j'ai déjà constatés.

L'essence d'absinthe brute est un liquide d'un vert foncé; elle commence à bouillir à 180 degrés. Le thermomètre reste à peu près stationnaire à 200 ou 205 degrés ; le point d'ébullition s'élève ensuite, la matière s'épaissit et passe, de plus en plus colorée, à la distillation. On ne gagne rien à distiller dans un courant de vapeur d'eau ou d'acide carbonique.

On opère assez bien la décoloration et la purification de l'essence en la rectifiant plusieurs fois sur de la chaux vive, et en recueillant le produit qui distille entre 200 et 205 degrés centigrades.

Ainsi purifiée, l'essence acquiert un point d'ébullition fixe vers 205 degrés. Sa saveur est brûlante, son odeur pénétrante; elle est plus légère que l'eau. Sa densité est 0,973 à 24 degrés centigrades.

Les lessives alcalines ne l'attaquent pas : la chaux potassée par voie sèche paraît l'attaquer profondément. Le produit noircit fortement; une partie distille inaltérée.

L'acide sulfurique la dissout à froid avec coloration ; il ne paraît pas se faire de combinaison vinique. L'acide nitrique l'attaque avec violence, et la convertit en une résine acide incristallisable. L'acide phosphorique anhydre la colore en s'échauffant, et en sépare les éléments de l'eau.

J'ai fait plusieurs analyses d'essence purifiée : ces analyses conduisent à une formule qui est exactement celle du camphre des Laurinées. Elle donne :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Carbone..........	78,8	79,0	78,9
Hydrogène.........	10,5	10,7	10,5
Oxygène..........	10,7	10,3	10,6
	100,0	100,0	100,0

La densité de sa vapeur m'a donné le nombre 5,3 ; le calcul exigerait 6,0, d'après la formule

$$C^{20} H^{16} O^{2},$$

qui est celle du camphre ; mais la matière avait subi une légère altération. Je crois qu'on peut admettre que l'essence d'absinthe est isomérique avec le camphre ; ses propriétés doivent aussi la faire ranger dans le groupe d'essences oxygénées auquel le camphre appartient.

Distillée plusieurs fois sur l'acide phosphorique anhydre et traitée à la fin par du potassium, l'essence perd les éléments de l'eau et fournit un carbure d'hydrogène qui possède l'odeur du camphogène de M. Dumas et obtenu par la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone............	88,9	89,6
Hydrogène	10,6	10,4
	99,4	100,0

Il restera à démontrer l'identité complète de ce carbure avec le camphogène, d'après l'ensemble des propriétés physiques et chimiques.

Il y avait intérêt à soumettre l'essence d'absinthe à un examen optique pour reconnaître si elle agissait sur la lumière polarisée et pour savoir, dans ce cas, si son pouvoir rotatoire était différent de celui du camphre.

L'essence dévie, comme le camphre, le plan de polarisation vers la droite de l'observateur; mais le pouvoir rotatoire est notablement différent de celui qui appartient au camphre (*).

(*) L'essence bouillant à la température fixe de 205 degrés, et possédant une densité de 0,973, a été soumise à l'action de la lumière polarisée dans l'appareil de M. Biot. La longueur du tube était de 99^mm,75; la déviation vraie du plan de polarisation observée à l'œil nu a été de 27°,8 ↗, c'est-à-dire vers la droite de l'observateur et dans le même sens que le camphre. On déduit de là, pour le pouvoir rotatoire, 20°,67 ↗, d'après la formule

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta},$$

donnée par M. Biot.

Dans ce cas, on a

$$l = 99^{mm},75, \quad \alpha = 27°,8 \times \tfrac{23}{30} = 21°,31, \quad \varepsilon = 1, \quad \delta = 0,973.$$

Le pouvoir rotatoire du camphre est, d'après M. Biot, = 35°,6 ↗ (*Comptes rendus*, tome IX, page 624).

On voit que le pouvoir rotatoire de l'essence est bien inférieur à celui du camphre; ces deux substances ont donc une constitution moléculaire différente.

La partie de l'essence qui distille entre 195 et 205 degrés a produit une déviation différente du plan de polarisation.

Dans les circonstances où l'essence pure a indiqué 27°,8 ↗, l'échantillon moins pur a indiqué 23°,0 ↗.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1846.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim	A MIDI.	à MIDI.
1	753,63	+ 8,0		755,77	+ 7,9		756,88	+ 7,6		759,32	+ 4,6		+ 8,0	+ 4,0	Beau.	O. N. O. fort.
2	762,31	+ 4,6		762,69	+ 5,7		763,74	+ 5,0		767,13	+ 1,4		+ 5,7	+ 1,4	Beau	N.
3	770,51	+ 2,5		770,05	+ 5,7		769,55	+ 3,7		768,44	— 1,0		+ 4,2	0,0	Beau	E. N. E.
4	763,28	— 3,2		761,25	— 2,2		759,39	— 1,3		757,74	— 2,0		— 1,2	— 3,8	Couvert	S.
5	759,81	+ 0,3		759,75	+ 2,0		759,80	+ 2,5		761,54	— 1,6		+ 3,0	— 2,0	Beau..................	O. N. O.
6	764,60	— 3,3		764,74	— 1,7		764,12	— 0,9		764,42	+ 0,2		+ 0,2	— 6,0	Couvert..............	S.
7	766,78	0,0		767,05	+ 2,4		767,78	+ 2,8		769,77	+ 2,4		+ 2,8	0,0	Brouillard............	S.
8	772,87	+ 3,1		773,31	+ 4,8		773,24	+ 5,7		774,19	+ 5,4		+ 5,6	+ 2,0	Couvert.	S.
9	775,17	+ 3,5		774,88	+ 3,7		773,77	+ 4,0		773,53	+ 2,6		+ 40	+ 2,6	Couvert, brouillard..	S.
10	770,97	— 0,1		770,08	— 0,1		769,15	— 0,4		768,60	— 0,9		0,0	— 1,0	Couvert.	E. S. E.
11	767,39	— 1,3		766,67	— 1,2		765,85	— 1,2		765,31	— 2,1		— 1,1	— 2,1	Couvert..............	S. O.
12	760,86	— 1,4		759,58	— 1,0		757.54	— 0,9		756,11	— 1,9		— 0,8	— 2,8	Couvert....	E.
13	752,52	+ 0,6		751,09	+ 3,7		749,40	+ 6,3		747,55	+ 2,6		+ 6,2	— 2,5	Beau..................	S. E.
14	746,15	+ 3,1		746,03	+ 6,2		746,29	+ 8,8		748,24	+ 5,6		+ 9,3	+ 1,0	Voilé.......	E. S. E.
15	753,48	+ 4,6		753,66	+ 6,9		754,33	+ 7,5		755,45	+ 4,3		+ 8,0	+ 3,2	Très-nuageux.........	S. E.
16	755,65	+ 2,1		754,97	+ 4,9		754,20	+ 6,1		752,78	+ 5,3		+ 6,1	+ 1,3	Couvert..............	S. E.
17	751,31	+ 6,0		751,36	+ 8,3		751,79	+ 8,9		752,49	+ 5,4		+ 9,8	+ 5,0	Éclaircies............	S.
18	752,89	0,0		752,58	+ 2,6		752,45	+ 4,2		750,77	+ 3,0		+ 4,8	— 0,2	Brouillard	S.
19	745,02	+ 6,8		744,33	+ 8,4		743,23	+ 9,0		742,36	+10,0		+10,1	+ 2,9	Couvert	S.
20	749,30	+ 7,0		749,85	+ 9,6		750,94	+ 9,8		752,28	+ 5,6		+10,0	+ 6,8	Beau..................	S. S. O.
21	747,17	+ 7,6		747,57	+10,9		746,89	+11,1		744,34	+11,4		+11,7	+ 5,9	Couvert..............	S. O.
22	743,74	+12,6		744,11	+14,0		744,09	+13.5		742,36	+12,0		+14,0	+11,2	Couvert..............	S. O. tr.-fort.
23	743,32	+11,4		742,53	+13,8		742,34	+13,3		742,16	+ 9,4		+14,0	+10,0	Nuageux..............	S. O.
24	744,35	+ 9,9		746,67	+ 9,6		749,46	+10,8		753,89	+ 8,6		+11,1	+ 8,0	Couvert..............	S. S. O.
25	749,64	+10,7		747,93	+11,9		746,60	+12,5		745,50	+10,5		+12,5	+ 7,6	Couvert..............	S. O.
26	743,00	+10,3		742,69	+11,4		742,84	+ 8,9		742,18	+ 8,5		+12,0	+ 9,9	Couvert..............	O. S. O.
27	746,43	+ 7,6		748,13	+ 9,9		749,33	+ 9,4		752,16	+ 8,5		+10,0	+ 6,8	Très-nuageux	O.
28	748,28	+ 7,9		747,02	+11,0		747.98	+10,8		750,00	+ 9,5		+11,6	+ 5,5	Quelques éclaircies..	S. S. O.
29	752,21	+ 7,8		749,03	+ 8,7		747,17	+10,6		748,91	+10,1		+11,2	+ 6,2	Pluie..................	S.
30	759,13	+ 7,7		759,75	+10,0		758,95	+ 9,8		758,96	+10,7		+10,0	+ 6,1	Couvert..............	O.
31	761,27	+10,9		761,21	+12,1		760,55	+13,2		758,31	+10,6		+13,4	+ 7,3	Éclaircies............	O.

MÉMOIRE SUR LE RAYONNEMENT DE LA CHALEUR;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Dans un admirable travail publié en 1818, MM. Dulong et Petit se sont proposé d'établir les lois du refroidissement élémentaire, c'est-à-dire les lois du refroidissement d'un corps de conductibilité intérieure assez grande pour qu'on puisse admettre, à chaque instant, que la température de tous ses points est rigoureusement la même.

Ils ont cherché comment la vitesse de refroidissement de ce corps, placé dans une enceinte de pouvoir émissif absolu, change avec la nature de sa surface, avec l'excès de sa température sur celle de l'enceinte, avec la température absolue de celle-ci, avec la nature et la pression du gaz qu'elle renferme. Les résultats auxquels ils sont arrivés dans ces recherches ont été universellement admis; nous allons les rappeler en peu de mots.

Quand un corps de petite dimension est placé dans une enceinte dont toutes les parties sont maintenues à une température constante inférieure à la sienne, sa température s'abaisse pour deux causes: 1°. il rayonne vers l'enceinte, l'enceinte rayonne vers lui; mais ces effets sont inégaux. La perte est supérieure au gain. La fraction de degré perdue dans cet échange pendant un temps infiniment court et toujours le même, mesure ce qu'on appelle la vitesse de refroidissement dans le vide. En opérant dans un ballon de 30 centimètres de diamètre, revêtu de noir de fumée, MM. Dulong et Petit ont trouvé que, pour un même corps, cette vitesse ne dépend pas seulement de l'excès de sa température sur la température de l'enceinte; qu'elle varie avec la valeur absolue de cette dernière. D'après eux, en

désignant par a une constante absolue, par m une autre constante proportionnelle au pouvoir émissif, par θ la température de l'enceinte, et enfin par t l'excès de la température du corps sur celle de cette enceinte, la vitesse v du refroidissement dans le vide est donnée par l'expression

$$v = ma^\theta(a^t - 1).$$

Le coefficient m changerait d'une substance à l'autre, il serait le même à toute température pour une même substance; ce qui implique l'invariabilité du pouvoir émissif.

2°. Les différents gaz enlèvent à chaque instant de la chaleur au corps. Cette quantité de chaleur est la même, quel que soit l'état de la surface, mais elle dépend de la pression du fluide élastique et de l'excès de la température du corps. La vitesse de refroidissement, due au seul contact des gaz, est représentée par l'expression $\upsilon = np^c t^{1,233}$ où t désigne l'excès de température du corps, et p la pression exprimée en mètres.

Enfin, la vitesse totale de refroidissement V s'obtient en faisant la somme de la vitesse de refroidissement due au rayonnement, et de celle qui est due au contact des gaz:

$$V = v + \upsilon = ma^\theta(a^t - 1) + np^c t^{1,233}.$$

Cette formule, très-simple et très-élégante, n'a pas toute la généralité désirable. D'une part, rien ne montre quelles modifications elle devrait subir si le pouvoir émissif du ballon cessait d'être absolu; d'autre part, elle suppose le refroidissement indépendant de la grandeur de l'enceinte où il s'opère, et cette supposition est au moins gratuite. Enfin, et indépendamment de toutes ces restrictions, elle n'a été établie que pour le cas où la température du corps est supérieure à celle de l'enceinte. Quelles sont les lois du réchauffement? sont-elles les mêmes, sont-elles différentes? La formule ci-dessus doit-elle être changée, ou simplement interprétée? A défaut d'expériences directes, il est difficile de le voir.

Dans ce travail nous cherchons à déterminer : 1° les modifications que peut apporter à la marche du refroidissement d'un corps un changement dans la grandeur ou dans la nature de l'enceinte, au milieu de laquelle il se refroidit; 2° les lois du réchauffement, dans le vide, ou dans l'air à une pression quelconque. Enfin, les nombreuses expériences de refroidissement que nous avons faites pour résoudre le premier de ces problèmes, nous ayant amenés à douter de quelques-unes des conclusions de MM. Dulong et Petit, nous avons repris presque entièrement leur travail. Nous commençons, en conséquence, par exposer les résultats de la révision attentive à laquelle nous l'avons soumis.

PREMIÈRE PARTIE.

§ I. — Dans toute la série des recherches auxquelles nous nous sommes livrés pour contrôler l'exactitude des lois posées par MM. Dulong et Petit, nous avons suivi de très-près la marche qu'ils avaient tracée; nous avons employé des appareils peu différents des leurs, adopté à quelques modifications près les mêmes méthodes d'observation et de calcul.

Nous avons observé le refroidissement de deux thermomètres de forme et de masse différentes : l'un, sphérique, avait un diamètre de 3 centimètres et une course de 150 degrés. Chacun de ces degrés correspondait à peu près à 6 des divisions tracées sur la tige et occupait en tout $4\frac{1}{2}$ millimètres. Le second thermomètre était cylindrique, de 2 centimètres de diamètre sur 7 de hauteur; il contenait 300 grammes de mercure et pouvait indiquer une température de 180 degrés. L'espace compris sur le tube entre les deux points fixes était de 43 centimètres environ et se trouvait divisé en 354 parties égales. Les tiges de ces deux thermomètres avaient été graduées par nous avec grand soin. Comme on avait pris la précaution de disposer à leur partie supérieure des réservoirs assez grands, l'observation pou-

vait souvent commencer au trait le plus élevé. Enfin, le diamètre intérieur de ces tiges étant toujours fort petit, nous n'avions pas à craindre les courants de mercure, et nous n'avons pas eu besoin, pour les éviter, de recourir à une disposition spéciale.

L'enceinte consistait en un ballon sphérique de cuivre noirci, de 24 centimètres de diamètre, fixé au milieu d'une cuve pleine d'eau que l'on entretenait à une température constante par de fréquentes additions d'eau froide ou d'eau chaude et par une agitation continuelle.

Ce ballon était formé de deux pièces soudées à l'étain suivant la ligne *ab*, *Pl. I*, *fig.* 1; on verra plus tard dans quel but. La plus petite de ces deux pièces, surmontée par le col *cd*, portait un tube latéral *dh* destiné à faire le vide et muni d'un robinet. Pour introduire le thermomètre et fermer l'appareil d'une manière prompte, facile et sûre, nous avons adopté la disposition suivante indiquée déjà par M. Regnault :

Le thermomètre était, une fois pour toutes, fixé à l'aide d'un excellent bouchon dans une sorte de tube *ef*, qu'on fermait ensuite à la partie inférieure par un disque de cuivre fendu jusqu'au centre et destiné à compléter l'enceinte. Ce tube entrait à frottement doux dans le col du ballon et portait, vers son milieu, un rebord plan par lequel il pouvait s'appliquer sur le rebord également plan de celui-ci. Un cuir et un anneau à vis assuraient la fermeture (1).

On chauffait le thermomètre, non pas à feu nu, mais dans une sorte de moufle, pour éviter autant que possible les altérations de la surface. Pendant cette manipulation, des écrans abritaient le disque et la partie supérieure de la

(1) Le ballon dont nous venons de donner la description et les appareils du même genre que nous avons employés dans la suite de nos recherches, avaient été construits par M. Deleuil. Nous saisissons l'occasion de le remercier de la précision et de l'obligeante promptitude avec lesquelles il les a exécutés.

tige, qui n'éprouvait jamais d'élévation de température appréciable.

Puis le thermomètre était rapidement porté dans l'enceinte ; et pendant qu'un des opérateurs amenait la pression au point convenable, l'autre serrait l'anneau qui assujettissait le tube *ef* sur le col du ballon.

On commençait alors à former un tableau comparatif des temps et des excès de température correspondants, en observant simultanément la marche du thermomètre et celle d'une montre à seconde, et notant les instants précis où le sommet de la colonne de mercure, dans sa marche descendante, passait devant des traits déterminés et convenablement espacés.

Pour déduire de ce tableau les vitesses de refroidissement du thermomètre à toutes les époques de l'expérience, on commençait par ramener chaque température observée à ce qu'elle eût été si la tige avait eu la température du réservoir; puis admettant que la loi de Newton représentait dans une petite étendue la marche du phénomène, on liait un certain nombre d'excès peu différents les uns des autres aux temps qui leur correspondaient, par la formule bien connue

$$t = a\left(\frac{1}{\mu}\right)^x,$$

et l'on calculait, à l'aide de cette formule, la vitesse correspondante à un excès de température, moyen entre ceux que l'on avait employés pour déterminer la constante μ.

Ce procédé de calcul a paru plus commode et tout aussi exact que celui de MM. Dulong et Petit. Nous aurons d'ailleurs occasion de revenir sur ce point.

Les vitesses ainsi obtenues devaient être corrigées de l'influence de la rentrée du mercure froid. En effet, comme on l'avait remarqué avant nous, le mercure qui, à chaque

instant du refroidissement, rentre de la tige dans le réservoir, abaisse par voie de mélange la température de celui qui y est contenu, et l'on doit, pour tenir compte de cet abaissement, diminuer un peu les vitesses apparentes. A cette correction il en faut joindre deux autres que l'on avait jusqu'ici négligées, quoique, prises isolément, leurs influences puissent être fort notables. Elles tiennent à ce que la masse du mercure, qui participe au refroidissement, va en augmentant à mesure que la température baisse, tandis que sa capacité pour la chaleur diminue. Or, le but que l'on se propose est naturellement de comparer les vitesses de refroidissement d'un seul et même corps, et non pas celles de corps différents de masses et de capacités calorifiques.

Il est évident que la première des deux variations sur lesquelles nous appelons l'attention tend à rendre trop grandes les vitesses observées pour les hauts excès de température; la seconde, au contraire, les fait trouver trop faibles. Ne tenir compte ni de l'une ni de l'autre, c'est admettre qu'il s'établit entre leurs effets une sorte de compensation. L'hypothèse n'est pas rigoureuse; nous l'avons pourtant admise dans la plupart de nos calculs pour rendre le plus possible nos nombres comparables à ceux de MM. Dulong et Petit. Mais nous n'avons pas négligé de nous assurer que nos divers résultats sont indépendants des objections qu'on peut lui faire.

Les vitesses trouvées et corrigées comme on vient de le dire seront, dans la suite de ce Mémoire, désignées sous le nom de *vitesses observées;* elles forment la donnée directe et immédiate de l'expérience. C'est en les combinant convenablement qu'on arrive à reconnaître ce qui, dans chacune d'elles, peut être regardé comme l'effet de l'air ou comme l'effet du rayonnement. Or, il est aisé de voir que la connaissance de ce dernier suppose celle de l'autre, puisque les expériences sont toujours faites dans un air plus ou moins

raréfié (1). Nous avons donc cherché d'abord à vérifier les lois du refroidissement par l'air.

MM. Dulong et Petit établissent, en premier lieu, que « le pouvoir refroidissant d'un gaz est, toutes choses égales d'ailleurs, indépendant de l'état de la surface du corps qui se refroidit. » Pour reconnaître si ce principe est exact, il faut observer le refroidissement d'un même thermomètre sous deux pressions très-différentes, retrancher l'une de l'autre les vitesses correspondantes à un même excès de température, et voir si les restes sont les mêmes, que le réservoir soit vitreux ou argenté.

En opérant de cette manière, nous avons obtenu des restes, en général, plus grands quand le thermomètre était complétement argenté que quand il avait sa surface vitreuse.

(1) Nous nous sommes toujours attachés à éviter la présence de l'humidité. Pour y parvenir, nous prenions soin de maintenir le ballon fermé dans l'intervalle de nos expériences; et quand, après avoir fait le vide, nous laissions rentrer de l'air dans l'appareil, nous le forcions à traverser un tube en *u* rempli de ponce acide, lequel s'adaptait, au moyen d'un conduit à robinet, au canal qui va des corps de pompe à la platine.

ns

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	121°,76	107°,07	93°,88	70°,5	60°,42	48°,87
Différences des vitesses de refroidissement du thermom. complétem. argenté, sous les pressions 0m,762 et 0m,006..	0,0943	0,0797	0,0680	"	0,0391	"
Idem **vitré.......**	0,0919	0,0769	0,0673	"	0,0382	"
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions 0m,215 et 0m,006...................	"	0,0403	0,0343	0,0236	0,0199	0,0149
Idem **vitré......**	"	0,03943	0,0333	0,0228	0,0189	0,0145
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions 0m,765 et 0m,088...................	"	0,0561	0,0480	"	0,0277	"
Idem **vitré.....**	"	0,0545	0,0478	"	0,0272	"

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	77°,0	66°,28	57°,23	47°,03	40°,85	33°,48
Différences des vitesses d'un thermomètre sphérique complétement argenté, sous les pressions 0m,314 et 0m,076..	0,0207	0,0168	0,0144	0,0110	0,00930	0,00727
Idem **vitré......**	0,0198	0,0166	0,0136	0,0107	0,00928	0,00712

L'action refroidissante de l'air n'étant pas toujours la même sur toutes les surfaces, nous avons observé, sous de nombreuses pressions, le refroidissement de nos thermomètres nus, argentés, dorés ou noircis, et cherché dans chaque cas si le pouvoir refroidissant varie proportionnellement à la puissance 1,233 de l'excès de température et à la puissance 0,45 de la pression.

Pour s'assurer de l'exactitude de la première de ces lois, on prend sous deux pressions très-inégales, $0^m,760$ et $0^m,020$ par exemple, la différence des vitesses de refroidissement qui répondent à un certain excès de température *t*. L'effet du rayonnement disparaissant par la soustraction, le reste obtenu n'est que la différence des effets de l'air. On fait le même calcul pour les mêmes pressions, mais pour un autre excès de température *t'*. En divisant le logarithme du quotient des différences obtenues par le logarithme du quotient des excès *t* et *t'*, on doit retrouver 1,233. Le plus souvent, les nombres obtenus par une série d'opérations semblables oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26; dans le cas des surfaces vitrées ou noircies, les écarts peuvent être plus considérables, et la moyenne semble devenir arbitraire; nous avons cru pourtant devoir l'adopter encore. Sa valeur est toujours 1,23. Elle satisfait bien aux observations; et pour expliquer les oscillations les plus grandes, il suffit d'admettre, sur l'une des quatre vitesses dont on a fait usage pour chaque détermination, une erreur de l'ordre de celles qui affectent inévitablement les observations.

Pour chercher si le pouvoir refroidissant de l'air varie proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression, on prend trois vitesses totales correspondantes à un même excès de température et à trois pressions différentes, $0^m,760$, $0^m,200$ et $0^m,020$ par exemple.

De la première on retranche successivement les deux autres; le quotient des deux restes doit être égal à

$$\frac{0,760^{0,45} - 0,020^{0,45}}{0,760^{0,45} - 0,200^{0,45}},$$

quel que soit l'excès de température pour lequel le calcul ait été fait. C'est, en effet, ce que l'on trouve d'une manière satisfaisante, pourvu toutefois que l'on évite d'employer les résultats d'expériences faites à des pressions infé-

	Excès de température.					
	121°,76	107°,07	93°,88	70°,5	60°,42	48°,87
Différences des vitesses de refroidissement du thermom. complétem. argenté, sous les pressions $0^m,762$ et $0^m,006$..	0°,0943	0°,0797	0°,0680	"	0°,0391	"
Idem vitré.......	0,0919	0,0769	0,0673	"	0,0382	"
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions $0^m,215$ et $0^m,006$..................	"	0,0403	0,0343	0,0236	0,0199	0,0149
Idem vitré......	"	0,03943	0,0333	0,0228	0,0189	0,0145
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions $0^m,765$ et $0^m,088$..................	"	0,0561	0,0480	"	0,0277	"
Idem vitré.....	"	0,0545	0,0478	"	0,0272	"

	Excès de température.					
	77°,0	66°,28	57°,23	47°,03	40°,85	33°,48
Différences des vitesses d'un thermomètre sphérique complétement argenté, sous les pressions $0^m,314$ et $0^m,076$..	0°,0207	0°,01681	0°,0144	0°,0110	0°,00930	0,00727
Idem vitré......	0,0198	0,0166	0,0136	0,0107	0,00928	0,00712

L'action refroidissante de l'air n'étant pas toujours la même sur toutes les surfaces, nous avons observé, sous de nombreuses pressions, le refroidissement de nos thermomètres nus, argentés, dorés ou noircis, et cherché dans chaque cas si le pouvoir refroidissant varie proportionnellement à la puissance 1,233 de l'excès de température et à la puissance 0,45 de la pression.

Pour s'assurer de l'exactitude de la première de ces lois, on prend sous deux pressions très-inégales, $0^m,760$ et $0^m,020$ par exemple, la différence des vitesses de refroidissement qui répondent à un certain excès de température t. L'effet du rayonnement disparaissant par la soustraction, le reste obtenu n'est que la différence des effets de l'air. On fait le même calcul pour les mêmes pressions, mais pour un autre excès de température t'. En divisant le logarithme du quotient des différences obtenues par le logarithme du quotient des excès t et t', on doit retrouver 1,233. Le plus souvent, les nombres obtenus par une série d'opérations semblables oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26; dans le cas des surfaces vitrées ou noircies, les écarts peuvent être plus considérables, et la moyenne semble devenir arbitraire; nous avons cru pourtant devoir l'adopter encore. Sa valeur est toujours 1,23. Elle satisfait bien aux observations; et pour expliquer les oscillations les plus grandes, il suffit d'admettre, sur l'une des quatre vitesses dont on a fait usage pour chaque détermination, une erreur de l'ordre de celles qui affectent inévitablement les observations.

Pour chercher si le pouvoir refroidissant de l'air varie proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression, on prend trois vitesses totales correspondantes à un même excès de température et à trois pressions différentes, $0^m,760$, $0^m,200$ et $0^m,020$ par exemple.

De la première on retranche successivement les deux autres; le quotient des deux restes doit être égal à

$$\frac{0,760^{0,45} - 0,020^{0,45}}{0,760^{0,45} - 0,200^{0,45}},$$

quel que soit l'excès de température pour lequel le calcul ait été fait. C'est, en effet, ce que l'on trouve d'une manière satisfaisante, pourvu toutefois que l'on évite d'employer les résultats d'expériences faites à des pressions infé-

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	121°,76	107°,07	93°,88	70°,5	60°,42	48°,87
Différences des vitesses de refroidissement du thermom. complétem. argenté, sous les pressions $0^m,762$ et $0^m,006$..	0°,0943	0°,0797	0°,0680	″	0°,0391	″
Idem vitré.......	0,0919	0,0769	0,0673	″	0,0382	″
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions $0^m,215$ et $0^m,006$..................	″	0,0403	0,0343	0,0236	0,0199	0,0149
Idem vitré.......	″	0,03943	0,0333	0,0228	0,0189	0,0145
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions $0^m,765$ et $0^m,088$..................	″	0,0561	0,0480	″	0,0277	″
Idem vitré.....	″	0,0545	0,0478	″	0,0272	″

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	77°,0	66°,28	57°,23	47°,03	40°,85	33°,48
Différences des vitesses d'un thermomètre sphérique complétement argenté, sous les pressions $0^m,314$ et $0^m,076$..	0°,0207	0°,01681	0°,0144	0°,0110	0°,00930	0,00727
Idem vitré......	0,0198	0,0166	0,0136	0,0107	0,00928	0,00712

L'action refroidissante de l'air n'étant pas toujours la même sur toutes les surfaces, nous avons observé, sous de nombreuses pressions, le refroidissement de nos thermomètres nus, argentés, dorés ou noircis, et cherché dans chaque cas si le pouvoir refroidissant varie proportionnellement à la puissance 1,233 de l'excès de température et à la puissance 0,45 de la pression.

Pour s'assurer de l'exactitude de la première de ces lois, on prend sous deux pressions très-inégales, $0^m,760$ et $0^m,020$ par exemple, la différence des vitesses de refroidissement qui répondent à un certain excès de température t. L'effet du rayonnement disparaissant par la soustraction, le reste obtenu n'est que la différence des effets de l'air. On fait le même calcul pour les mêmes pressions, mais pour un autre excès de température t'. En divisant le logarithme du quotient des différences obtenues par le logarithme du quotient des excès t et t', on doit retrouver 1,233. Le plus souvent, les nombres obtenus par une série d'opérations semblables oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26; dans le cas des surfaces vitrées ou noircies, les écarts peuvent être plus considérables, et la moyenne semble devenir arbitraire; nous avons cru pourtant devoir l'adopter encore. Sa valeur est toujours 1,23. Elle satisfait bien aux observations; et pour expliquer les oscillations les plus grandes, il suffit d'admettre, sur l'une des quatre vitesses dont on a fait usage pour chaque détermination, une erreur de l'ordre de celles qui affectent inévitablement les observations.

Pour chercher si le pouvoir refroidissant de l'air varie proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression, on prend trois vitesses totales correspondantes à un même excès de température et à trois pressions différentes, $0^m,760$, $0^m,200$ et $0^m,020$ par exemple.

De la première on retranche successivement les deux autres; le quotient des deux restes doit être égal à

$$\frac{0,760^{0,45}-0,020^{0,45}}{0,760^{0,45}-0,200^{0,45}},$$

quel que soit l'excès de température pour lequel le calcul ait été fait. C'est, en effet, ce que l'on trouve d'une manière satisfaisante, pourvu toutefois que l'on évite d'employer les résultats d'expériences faites à des pressions infé-

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	121°,76	107°,07	93°,88	70°,5	60°,42	48°,87
Différences des vitesses de refroidissement du thermom. complétem. argenté, sous les pressions 0^{m},762 et 0^{m},006..	0°,0943	0°,0797	0°,0680	″	0°,0391	″
Idem vitré.......	0,0919	0,0769	0,0673	″	0,0382	″
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions 0^{m},215 et 0^{m},006..................	″	0,0403	0,0343	0,0236	0,0199	0,0149
Idem vitré......	″	0,03943	0,0333	0,0228	0,0189	0,0145
Différences des vitesses du thermom. complétement argenté, sous les pressions 0^{m},765 et 0^{m},088..................	″	0,0561	0,0480	″	0,0277	″
Idem vitré.... .	″	0,0545	0,0478	″	0,0272	″

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.					
	77°,0	66°,28	57°,23	47°,03	40°,85	33°,48
Différences des vitesses d'un thermomètre sphérique complétement argenté, sous les pressions 0^{m},314 et 0^{m},076..	0°,0207	0°,01681	0°,0144	0°,0110	0°,00930	0,00727
Idem vitré......	0,0198	0,0166	0,0136	0,0107	0,00928	0,00712

L'action refroidissante de l'air n'étant pas toujours la même sur toutes les surfaces, nous avons observé, sous de nombreuses pressions, le refroidissement de nos thermomètres nus, argentés, dorés ou noircis, et cherché dans chaque cas si le pouvoir refroidissant varie proportionnellement à la puissance 1,233 de l'excès de température et à la puissance 0,45 de la pression.

Pour s'assurer de l'exactitude de la première de ces lois, on prend sous deux pressions très-inégales, $0^m,760$ et $0^m,020$ par exemple, la différence des vitesses de refroidissement qui répondent à un certain excès de température t. L'effet du rayonnement disparaissant par la soustraction, le reste obtenu n'est que la différence des effets de l'air. On fait le même calcul pour les mêmes pressions, mais pour un autre excès de température t'. En divisant le logarithme du quotient des différences obtenues par le logarithme du quotient des excès t et t', on doit retrouver 1,233. Le plus souvent, les nombres obtenus par une série d'opérations semblables oscillent sans règle entre 1,20 et 1,26; dans le cas des surfaces vitrées ou noircies, les écarts peuvent être plus considérables, et la moyenne semble devenir arbitraire; nous avons cru pourtant devoir l'adopter encore. Sa valeur est toujours 1,23. Elle satisfait bien aux observations; et pour expliquer les oscillations les plus grandes, il suffit d'admettre, sur l'une des quatre vitesses dont on a fait usage pour chaque détermination, une erreur de l'ordre de celles qui affectent inévitablement les observations.

Pour chercher si le pouvoir refroidissant de l'air varie proportionnellement à la puissance 0,45 de la pression, on prend trois vitesses totales correspondantes à un même excès de température et à trois pressions différentes, $0^m,760$, $0^m,200$ et $0^m,020$ par exemple.

De la première on retranche successivement les deux autres; le quotient des deux restes doit être égal à

$$\frac{0,760^{0,45} - 0,020^{0,45}}{0,760^{0,45} - 0,200^{0,45}},$$

quel que soit l'excès de température pour lequel le calcul ait été fait. C'est, en effet, ce que l'on trouve d'une manière satisfaisante, pourvu toutefois que l'on évite d'employer les résultats d'expériences faites à des pressions infé-

rieures à 6 ou 7 millimètres. Nous nous sommes assurés que pour ces très-faibles pressions, la marche du phénomène ne peut plus être représentée par la formule de MM. Dulong et Petit. Les temps que le gros thermomètre mettait à se refroidir d'un même nombre de degrés sous la pression $0^m,006$ ou sous la pression $0^m,0028$ étaient rigoureusement les mêmes.

Différence des temps employés par le thermomètre cylindrique argenté pour descendre du trait 690 *au trait* 600 :

Pression, $2^{mm},8$.	Pression, $6^{mm},0$.
$19^m 45^s$	$19^m 50^s$
Pour descendre du trait 660 *à* 610.	
$11^m 18^s$	$11^m 20^s$

Différence des temps employés par le même thermomètre vitré à descendre :

Sous les pressions.......	$2^{mm},8$	$5^{mm},15$
Du trait 500 à 390.......	$18^m 12^s$	$18^m 12^s$
Du trait 480 à 410.......	11. 8.	11. 8.

Abstraction faite de ces cas exceptionnels, pour achever de déterminer le pouvoir refroidissant de l'air, il ne faut plus que trouver la valeur du coefficient n qui en mesure, pour ainsi dire, la grandeur. Pour cela, on reprend les différences de vitesses que l'on a eu précédemment à combiner, et l'on égale chacune d'elles à une expression de la forme $n(p^{0,45}-p'^{0,45})\,t^{1,233}$. En résolvant les équations ainsi formées, on obtient une série de valeurs de n dont on prend la moyenne. La valeur de cette moyenne n'est pas toujours la même. Pour le thermomètre que nous avons le plus souvent employé, nous avons trouvé, lorsque le réservoir et la tige étaient argentés,

$$n = 0,0003224.$$

Lorsqu'il avait sa surface vitrée,

$$n = 0,0003118.$$

La différence qui existe entre ces nombres montre, sous

ne autre forme, l'inégalité de l'action refroidissante de l'air dont nous avons déjà parlé.

Pour compléter la vérification, on compare les différences des vitesses observées sous des pressions diverses, et pour un même excès de température, aux différences des effets de l'air calculés, pour les mêmes points, avec la formule

$$n(p^{0,45}-p'^{0,45})t^{1,233},$$

dans laquelle on remplace n par la valeur qui lui correspond dans chaque cas.

Les tableaux suivants contiennent quelques comparaisons de ce genre.

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.			
	136°,52	107°,07	60°,42	48°,87
Différences des vitesses de refroidissement du thermom. doré, tige vitrée, entre les pressions $0^m,755$ et $0^m,088$, observées.	0°,07543	0°,0559	0°,0269	0°,0215
Idem calculées..	0,07562	0,0560	0,0276	0,0213
Entre les press. $0^m,216$ et $0^m,009$, observ.	0,05195	0,0385	0,0191	0,0145
Idem calculées.	0,05215	0,0386	0,0191	0,0147

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.		
	121°,76	107°,07	60°,42
Différences des vitesses du thermom. argenté, tige argentée, entre les pressions $0^m,762$ et $0^m,015$, observées...	0°,0884	0°,0747	0°,0370
Idem calculées....	0,0878	0,0749	0,0370
Entre les pressions $0^m,216$ et $0^m,015$, observées...	0,0416	0,0353	0,01785
Idem calculées...	0,0417	0,0356	0,0176
Entre les pressions $0^m,088$ et $0^m,015$, observées...	0,0219	0,0185	0,00939
Idem calculées ...	0,0219	0,0187	0,00924

	EXCÈS DE TEMPÉRATURE.				
	121°,76	107°,07	93°,88	60°,42	40°,18
Différences des vitesses du thermomètre vitré, entre les pressions $0^m,765$ et $0^m,023$, observées.	0°,0809	0°,0688	0°,0600	0°,0344	//
Idem calculées..	0,0814	0,0695	0,0591	0,0343	//
Entre les press. $0^m,215$ et $0^m,023$, observées.	//	0,0312	0,0266	0,0152	0°,0092
Idem calculées..	//	0,0312	0,0266	0,0154	0,0093

Le plus grand écart qui existe dans ce dernier tableau entre le calcul et l'observation est de $\frac{1}{60}$. Il suffirait, pour l'expliquer, d'admettre une incertitude de $\frac{1}{160}$ sur une seule des deux vitesses totales observées. D'ailleurs on remarquera que, si la différence observée à 93 degrés est un peu forte par rapport à la différence calculée, celle qui est relative à l'excès 107 degrés est un peu faible, et ces deux différences se dominent d'après la manière même dont les calculs sont exécutés.

Enfin, d'après MM. Dulong et Petit, la vitesse de refroidissement d'un corps, due au contact seul d'un gaz, dépend pour un même excès de température de la densité et de la température du fluide; mais cette dépendance est telle que la vitesse de refroidissement reste la même si la densité et la température du gaz changent de manière que l'élasticité reste constante.

Pour vérifier cette loi, nous avons observé le refroidissement de notre gros thermomètre doré dans une enceinte à 40 degrés et sous deux pressions différentes. En calculant, d'après la loi que nous venons de rappeler et avec une valeur de *n* déterminée par des expériences faites dans une enceinte à 15 degrés, quelles devaient être, pour les divers excès, les pertes de température dues au contact du gaz,

ous les avons trouvées sensiblement identiques à celles que onnait l'observation directe (1).

§ II. — Les lois du refroidissement par l'air se trouvant insi vérifiées à de très-légères exceptions près, nous nous ommes occupés du rayonnement proprement dit. Pour en éterminer exactement la valeur dans des circonstances onnées de température, il suffit, comme l'expliquent MM. Dulong et Petit, de retrancher des vitesses totales bservées dans ces circonstances, l'effet dû au contact du luide élastique dans lequel on a observé le refroidissement. Les restes, c'est-à-dire les vitesses dans le vide absolu, nous ont paru varier avec l'excès de la température du thermomètre sur celle de l'enceinte et avec la température absolue de cette dernière, suivant les lois résumées dans la formule

$$V = ma^{\theta}(a^{t} - 1),$$

au moins quand la surface rayonnante est vitreuse ou noircie. Si l'on ajoute en effet, dans ce cas, aux effets du rayonnement donnés par cette formule, les vitesses de refroidissement par l'air représentées, comme nous l'avons vu, par l'expression $np^{0,45}t^{1,233}$, on arrive à des résultats parfaitement d'accord avec les vitesses observées.

Le tableau suivant le prouve d'une manière satisfaisante :

---

(1) Voir le tableau portant pour titre *Quatrième série*, page 355.

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7.

Pressions.	Excès de température.					
	121°,76	107°,07	93°,88	60°,42	40°,18	30°,1
	Vitesses observées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,765	0,2212	0,18415	0,1565	0,08854	0,0535	0,0378
0,215	"	0,14658	0,1226	0,06927	0,04196	"
0,0879 ...	"	0,1296	0,10864	0,06136	0,03715	0,02656
0,0237	0,1402	0,11539	0,0960	0,05409	0,0327	0,02340

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

$\log m = \bar{2},8317000,\qquad \log n = \bar{4},4938000.$

Pressions.	Excès de température.					
	121°,757	107°,07	93°,88	60°,42	40°,18	30°,1
	Vitesses calculées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,765......	0,2205	0,1846	0,1550	0,08821	0,05368	0,0381
0,215......	"	0,1463	0,1224	0,06928	0,04224	"
0,0879	"	0,1299	0,1084	0,06117	0,03733	0,0266
0,0237	0,1390	0,1151	0,09583	0,05386	0,03290	0,0235

Vitesses du même thermomètre noirci observées dans l'enceinte à 14°,7.

Pressions.	Excès de température.					
		107°,07	93°,88	48°,87	37°,6	30°,1
	Vitesses observées.					
m		o	o	o	o	o
0,088	"	0,1407	0,11697	0,05057	0,036935	0,02858

Mêmes vitesses calculées par la même formule, avec les constantes

$\log m = \bar{2},8731500,\qquad \log n = \bar{4},5000000.$

Pressions.	Excès de température.					
		107°,07	93°,88	48°,87	37°,6	30°,1
	Vitesses calculées.					
m		o	o	o	o	o
0,088......	"	0,1401	0,1176	0,050835	0,03689	0,02875

Lorsque le réservoir du thermomètre est recouvert d'une feuille métallique, la loi du rayonnement est plus compliquée. Dans ce cas, le coefficient m, au lieu de rester constant, croît, au contraire, très-régulièrement à mesure que la température s'abaisse, absolument comme si le pouvoir émissif du métal augmentait dans ces circonstances. Il est à peine nécessaire d'ajouter que les vitesses dans le vide et, par conséquent, les valeurs de m correspondantes se retrouvent toujours très-sensiblement les mêmes, pour un même excès de température, sous quelque pression qu'aient été faites les expériences d'où on les a déduites.

Voici les résultats d'expériences faites avec le thermomètre cylindrique dont *le réservoir* a été successivement revêtu de feuilles d'argent, puis de feuilles d'or :

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique argenté, tige vitrée, ob le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7. On a corrigé ces vitesses de la mercure froid.

Pressions.	Excès de température.					
	136°,52	121°,757	107°,075	93°,88	82°,16	70°,5
	Vitesses observées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,214..	0,08899	0,07739	0,06638	0,05644	0,04828	0,0398[illegible]
0,0876.	"	"	"	"	0,03647	0,0301[illegible]
0,006..	0,03573	0,03136	0,02683	0,02312	0,01983	0,0165[illegible]

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,2}$

Pressions.	Excès de température.					
	136°,52	121°,757	107°,075	93°,88	82°,16	70°,5
	On prend log $n = \bar{4},4910000$ *et*					
	log m = $\bar{2}$,03449	log m = $\bar{2}$,0562569	log m = $\bar{2}$,0761739	log m = $\bar{2}$,0923224	log m = $\bar{2}$,1111098	log m = $\bar{2}$,115747[illegible]
	Vitesses calculées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,214..	0,08881	0,07733	0,06621	0,05644	0,04819	0,03989
0,0876.	"	"	"	"	0,03647	0,03018
0,006..	0,03591	0,03140	0,02699	0,02311	0,01991	0,01647

Quant au thermomètre doré, nous avons fait quatre ries d'expériences avec des états de surface légèrem différents; toutes quatre conduisent aux mêmes con quences.

PREMIÈRE SÉRIE.

...sses de refroidissement du thermomètre cylindrique doré, tige vitrée, observées dans ballon noirci de 24 centimètres à 14°,7, corrigées pour la rentrée du mercure froid.

...ressions.	Excès de température.					
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	48°,874
	Vitesses observées.					
...755......	0,14434	0,12477	0,10669	0,09134	0,07786	0,04123
...088......	0,06891	0,05945	0,05078	0,04346	0,03706	0,01973

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^t - 1) + np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.					
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	48°,874
	On prend $\log n = \bar{4},5084$ *et*					
	$\log m =$ $\bar{2},0359351$	$\log m =$ $\bar{2},0512934$	$\log m =$ $\bar{2},0586453$	$\log m =$ $\bar{2},0855300$	$\log m =$ $\bar{2},1009330$	$\log m =$ $\bar{2},1218413$
	Vitesses calculées.					
...,755......	0,1444	0,1245	0,10677	0,09123	0,0776	0,0411
...,088......	0,0688	0,05968	0,05072	0,04356	0,03717	0,01979

DEUXIÈME SÉRIE.

...ressions.	Excès de température.						
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	60°,421	48°,874
	Vitesses observées.						
...,216..	0,09078	0,0793	0,06725	0,05759	0,04899	0,03389	0,02608
...,0098.	0,03883	0,03393	0,02899	0,02472	0,02116	0,01478	0,01161

Suite de la DEUXIÈME SÉRIE.

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.						
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	60°,421	48°
	On prend $\log n = \bar{4},5084$ *et*						
	$\log m =$ $\bar{2},0156158$	$\log m =$ $\bar{2},0404445$	$\log m =$ $2,0515066$	$\log m =$ $\bar{2},0691209$	$\log m =$ $\bar{2},0860769$	$\log m =$ $\bar{2},1075134$	$\log$ $\bar{2},11$
	Vitesses calculées.						
m	o	o	o	o	o	o	o
0,216..	0,09088	0,07926	0,06751	0,05759	0,04893	0,03386	0,0
0,0098.	0,03873	0,03397	0,02886	0,02472	0,02121	0,01480	0,0

TROISIÈME SÉRIE.

Pressions.	Excès de température.			
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,8
	Vitesses observées.			
m	o	o	o	o
0,024............	0,04898	0,04262	0,03620	0,030
0,006............	0,03707	0,03229	0,02769	0,023

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.			
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,8
	On prend $\log n = \bar{4},5084$ *et*			
	$\log m =$ $\bar{2},0461641$	$\log m =$ $\bar{2},0652197$	$\log m =$ $\bar{2},0795354$	$\log m =$ $\bar{2},09488$
	Vitesses calculées.			
m	o	o	o	o
0,024............	0,0490	0,04265	0,03637	0,031
0,006............	0,03704	0,03226	0,02751	0,023

QUATRIÈME SÉRIE.

Vitesses observées dans le ballon à 39°,7.

	Excès de température.		
	111°,522	96°,757	82°,075
Pressions.	Vitesses observées.		
m 0,088	o 0,05509	o 0,04645	o 0,03795
0,0099	0,03282	0,02777	0,02263

Vitesses calculées par la formule $ma^\theta(a^t - 1) + np^{0,45}t^{1,233}$.

	Excès de température.		
	111°,522	96°,757	82°,075
	On prend $\log n = \bar{4},5084$ *et*		
	$\log m =$ $\bar{2},0302$	$\log m =$ $\bar{2},0397$	$\log m =$ $\bar{2},05034$
Pressions.	Vitesses calculées.		
m 0,088	o 0,0547	o 0,0466	o 0,0380
0,0099	0,0331	0,0276	0,02254

De l'influence de la tige.

Lorsqu'on assimile le refroidissement d'un thermomètre à celui d'une masse isolée, on commet une erreur qui peut n'être pas négligeable, car la tige intervient dans le refroidissement total. Lorsque la boule du thermomètre est vitrée et a de grandes dimensions par rapport à la tige, on conçoit que les résultats, sans être identiques, puissent ne pas différer d'une manière sensible. Il n'en est pas ainsi quand la

boule est argentée; car le rayonnement de cette boule devenant six à sept fois plus petit pour un même excès de température, la chaleur rayonnée par la tige devient une fraction fort notable de la chaleur totale perdue par rayonnement; c'est, du reste, ce que l'expérience a démontré. Nous avons observé, dans des circonstances d'ailleurs identiques, le refroidissement d'un même thermomètre dont le réservoir, seul d'abord, puis le réservoir et la tige, avaient été argentés. Les temps de refroidissement ont présenté des différences considérables.

Pour passer du trait 850 au trait 500, le thermomètre cylindrique argenté à tige vitrée mettait :

Sous la pression $0^m,216$....	$28^m 21^s$
Sous la pression $0^m,006$....	1^h 9. 16,6

Le même thermomètre argenté et à tige argentée employait pour subir ce même abaissement :

Sous la pression $0^m,216$.....	29^m 1^s
Sous la pression $0^m,006$.....	1^h 16. 35.

Pour baisser du trait 990 au trait 700, le thermomètre sphérique argenté à tige vitrée mettait :

Sous la pression $0^m,076$...... 22^m 16^s

Le même thermomètre argenté avec la tige argentée mettait :

24^m 37^s.

Sous la pression $0^m,015$, les temps employés à descendre du trait 880 au trait 640 étaient :

Tige vitrée..................	$34^m 22^s$
Tige argentée...............	38. 36.

L'influence de la tige une fois constatée, nous avons cru devoir reprendre nos expériences en opérant avec des thermomètres complétement argentés dans la partie que contenait l'enceinte.

Expériences faites avec un thermomètre complétement argenté.

Ces nouvelles observations ont été faites, comme celles dont nous avons déjà parlé, sous plusieurs pressions très-différentes. Elles nous ont montré que le changement de pouvoir émissif de la tige n'altère pas la loi du refroidissement par l'air. Quant au rayonnement, dans toute l'étendue de l'échelle, il éprouve une diminution dans sa valeur absolue, mais ne peut toujours être représenté par la formule

$$ma^{\theta}(a^{t}-1)$$

que sous la condition d'une variation de m semblable à celle que nous avons déjà constatée, ainsi qu'il résulte des tableaux suivants :

Vitesses du thermomètre cylindrique argenté, tige argentée, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées pour la rentrée du mercure froid.

Pressions.	Excès de température.						
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	60°,421	48°,87
	Vitesses observées.						
m	o	o	o	o	o	o	o
0,762..	"	0,12250	0,10389	0,08895	"	0,05180	"
0,216..	0,08685	0,07584	0,06448	0,05525	0,04727	0,03259	0,02498
0,088..	0,06432	0,05611	0,04776	0,04092	0,03496	0,02413	0,01870
0,069..	"	0,05240	"	"	"	0,02223	"
0,015..	"	0,03419	0,02921	"	"	0,01474	"

Mêmes vitesses calculées avec la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.						
	136°,522	121°,757	107°,075	93°,88	82°,163	60°,421	48°,87
	On prend $\log n = \bar{4},5070000$ *et*						
	log *m* = $\bar{3}$,9399413	log *m* = $\bar{3}$,9701622	log *m* = 2,9803681	log *m* = $\bar{2}$,0047044	log *m* = $\bar{2}$,0219478	log *m* = $\bar{2}$,0363214	log *m* = $\bar{2}$,041175
	Vitesses calculées.						
m	o	o	o	o	o	o	o
0,762..	"	0,12214	0,10409	0,08886	"	0,05185	"
0,216..	0,08710	0,07614	0,06481	0,05546	0,04727	0,03246	0,02506
0,088..	0,06424	0,05626	0,04787	0,04105	0,03504	0,02409	0,01862
0,069..	"	0,05218	"	"	"	0,02236	"
0,015..	"	0,03435	0,02916	"	"	0,01485	"

DISCUSSION.

§ III. — Plusieurs des résultats précédents s'écartant notablement des lois généralement admises, nous ne les avons acceptés qu'après une discussion attentive dont nous allons reproduire ici les points principaux.

On aura remarqué que nos thermomètres avaient moins de masse que celui de MM. Petit et Dulong et une course moins étendue. Plusieurs raisons nous ont fait renoncer à observer le refroidissement pour de très-hauts excès de température : 1° pour le travail à l'occasion duquel a été entreprise la révision qui nous occupe, nous n'avions pas absolument besoin de le connaître; 2° nous avons craint de graves erreurs dans l'appréciation de ces températures élevées; on sait, en effet, que la correction due à la tige est à 300 degrés d'environ 15 degrés, et il y a toujours une forte incertitude sur cette correction; 3° il eût fallu employer

un thermomètre renfermant près de 2 kilogrammes de mercure, et la tige d'un pareil thermomètre est un véritable tube à gaz dont la graduation nous a paru peu susceptible de précision; 4° enfin, et ce dernier motif suffirait seul, il résulte des recherches faites par M. Regnault, que des thermomètres à mercure d'accord entre 0 et 100 degrés peuvent, à 300 degrés, présenter dans leurs indications des différences de 6 degrés.

Sur nos méthodes de calcul nous avons quelques remarques à faire.

Pour déduire les vitesses de refroidissement de l'observation simultanée des temps et des excès de température, MM. Dulong et Petit les liaient entre eux par la formule d'interpolation

$$T = A m^{\alpha x + \beta x^2},$$

dans laquelle x représente le temps compté à partir du moment où l'excès de température était A, T l'excès variable, m, α, β, des constantes. Employer cette formule, c'est substituer à la courbe, dont les ordonnées sont les excès de température réels, et les abscisses les temps correspondants, une autre courbe qui la coupe en trois points, et remplacer par l'inclinaison de la tangente en un point quelconque de cette courbe de construction l'inclinaison de la tangente au point correspondant de la courbe réelle. Il nous a semblé que le degré d'exactitude de cette substitution variait avec la position du point pour lequel on la faisait, et cela sans qu'on pût aisément l'apprécier. La formule de Newton

$$T = \frac{A}{(\mu)^x}$$

nous paraît plus commode et au moins aussi sûre, pourvu qu'on ne lui fasse représenter le phénomène que dans une petite étendue. Si l'on prend toujours pour vitesse la direction de la tangente à la courbe qu'elle représente au point moyen entre ceux auxquels elle coupe la courbe réelle, on

doit s'éloigner bien peu de la vérité. L'emploi de cette dernière formule laisse toujours toucher au doigt les résultats immédiats de l'observation dont elle n'est, pour ainsi dire, que la régularisation la plus simple. Enfin, et pour nous donner plus de certitude, nous avons quelquefois calculé les vitesses par une autre méthode. Les valeurs successives de la constante μ, relatives à toute la série de formules d'interpolation qui servent à calculer les vitesses d'une même expérience, vont en croissant régulièrement, avec l'excès de température. Il est évident dès lors qu'en posant dans la formule de Newton

$$\mu = (a + b\mathrm{T}),$$

on doit lui faire représenter le phénomène dans une plus grande étendue et, théoriquement, avec plus d'exactitude; nous avons donc supposé les excès de température et les temps liés par la relation

$$\mathrm{T} = \mathrm{A}\frac{1}{(a + b\mathrm{T})^2},$$

et, calculées par cette nouvelle formule, les vitesses se sont trouvées d'accord avec les premières.

Nous avons toujours adopté pour unité de temps la seconde. Il en résulte que les vitesses sont exprimées en fractions de degré fort petites; elles eussent été représentées par des nombres plus grands, si nous avions adopté la minute pour unité, mais cela est absolument indifférent. L'erreur possible sur chaque vitesse est une certaine fraction de sa valeur absolue, quelle que soit d'ailleurs cette dernière.

Plusieurs fois, dans le cours des expériences, on a vérifié la position du zéro des thermomètres. On s'est d'ailleurs assuré, par le calcul, qu'en faisant aussi large que possible la part des incertitudes qui peuvent provenir des variations accidentelles de ce zéro, il n'en résulte jamais d'erreur sensible sur les vitesses.

Mais on doit apporter une grande rigueur dans l'appré-

ciation des temps (1). Car une erreur sur la mesure du temps écoulé entre les deux instants précis auxquels ont lieu les excès de température A et A′ qui servent à calculer une vitesse quelconque, se reporte proportionnellement sur la grandeur de celle-ci, ainsi qu'on le voit à la seule inspection de la formule

$$V = \frac{A + A'}{2} \quad \frac{lA - lA'}{x}.$$

Toutefois, la vitesse suivante étant calculée par la formule

$$V' = \frac{A' + A''}{2} \quad \frac{lA' - lA''}{x'},$$

une erreur sur x en entraîne une autre en sens contraire sur x'; si donc la première vitesse est trouvée un peu forte, la seconde est un peu faible, et l'on s'en aperçoit facilement.

Enfin on peut, en répétant les expériences, arriver, à l'aide de moyennes, à une certitude qu'une observation seule n'aurait pu donner.

Il est un autre genre d'erreur dont on ne peut guère non plus se préserver que par de nombreuses répétitions convenablement dirigées. Quelque soin que l'on prenne, une surface métallique, fréquemment chauffée, finit toujours par s'altérer après un certain nombre d'expériences. Lors donc qu'on veut faire, avec un thermomètre argenté ou doré, une série d'observations comparables, il faut être en garde contre ces altérations; dans l'impossibilité de les prévenir, nous avons toujours cherché à reconnaître l'instant où elles commençaient à se développer. Dans ce but, en effet, nous nous astreignions à répéter souvent,

(1) Nous nous sommes servis le plus ordinairement d'une bonne montre à secondes dont la marche était soigneusement suivie; de plus, nous avons contrôlé toutes nos expériences en les répétant avec le chronomètre (58) de Vinnerl que nous devions à l'obligeance de M. Blanchet.

sous une basse pression, une expérience d'épreuve. Lorsqu'un changement appréciable dans sa durée nous avertissait d'une altération de la surface, nous renouvelions cette dernière et la ramenions à son premier état.

Le plus grave désaccord qui existe entre les résultats de MM. Dulong et Petit et les nôtres est relatif à la forme de la loi du rayonnement dans le cas des surfaces métalliques. Pour ces surfaces, suivant nous, le coefficient m va en diminuant à mesure que la température s'élève. La diminution est considérable; on se rappelle que, pour un de nos thermomètres argentés, à tige argentée,

A 150 degrés... $m = 0,00870$;
A 63 degrés.... $m = 0,01090$.

Pour le même thermomètre argenté, mais à tige vitrée:

A 150 degrés... $m = 0,0108$;
A 75 degrés.... $m = 0,0134$.

Pour le même thermomètre doré, et à tige vitrée:

A 150 degrés... $m = 0,01086$;
A 63 degrés.... $m = 0,01324$.

Les tableaux qui conduisent à ces nombres ayant été calculés absolument, comme ceux de MM. Petit et Dulong, comment le fait qu'ils accusent si nettement a-t-il pu échapper à ces habiles observateurs? Pour nous en rendre compte, nous avons soumis à un examen attentif tous les nombres cités dans leur Mémoire, et nous allons exposer ici quelques remarques auxquelles cet examen nous a conduits.

MM. Dulong et Petit ne rapportent que quatre expériences faites avec des thermomètres argentés. Pour trois d'entre elles seulement, ils donnent les vitesses observées. L'une fut faite dans le gaz hydrogène avec le plus petit de leurs thermomètres; la pression était $0^{m},740$, et la température de l'enceinte 20 degrés. Nous transcrivons ici le tableau qui en contient les résultats:

excès de température du thermomètre à surface argentée.	vitesses totales du refroidissement de ce thermomètre.	vitesses de refroidissement qui auraient lieu dans le vide.	vitesses de refroidissement dues à l'hydrogène seul.
80°	19°,59	1°,77	17°,82
60	13,97	1,29	12,68
40	8,62	0,87	7,75
20	3,74	0,37	3,37

Nous transcrivons également les résultats de l'expérience te avec le même thermomètre à surface naturelle :

excès de température du thermomètre à surface vitreuse.	vitesses totales du refroidissement de ce thermomètre.	vitesses de refroidissement qui auraient lieu dans le vide.	vitesses de refroidissement dues à l'hydrogène seul.
80°	22°,96	5°,03	17°,93
60	16,14	3,54	12,60
40	9,87	2,18	7,69
20	4,28	0,95	3,33

Si m ne change pas avec la température, les vitesses dans vide, rapportées dans ces deux tableaux, doivent pouvoir e représentées par la formule

$$ma^{\theta}(a^{t} - 1);$$

r conséquent, en divisant la vitesse observée à 80 de-s par la vitesse observée à 60, à 40 ou 20 degrés, on doit tenir des quotients égaux à

$$\frac{a^{80} - 1}{a^{60} - 1} \quad \frac{a^{80} - 1}{a^{40} - 1} \quad \frac{a^{80} - 1}{a^{20} - 1};$$

st-à-dire, tout calcul fait, à

$$1,45 \qquad 2,36 \qquad 5,11.$$

C'est effectivement ce qui arrive pour le thermo
vitreux; les quotients des vitesses dans le vide sont

1,42 2,31 5,29.

Pour le thermomètre argenté, l'égalité ne subsiste
les quotients des vitesses dans le vide sont

1,37 2,03 4,78.

Ces derniers quotients sont notablement plus fai ce qui doit être, si m augmente pour l'argent à mesur la température s'abaisse.

Les nombres inscrits dans ces tableaux peuvent cond d'une autre manière, à reconnaître la variation de m

Si l'on divise l'une par l'autre les vitesses de refroi ment dans le vide du thermomètre vitré et du thermo argenté, correspondantes à un même excès de tempéra on doit, d'après MM. Dulong et Petit, trouver des quot constants, quel que soit cet excès. D'après nous, au traire, ils doivent diminuer à mesure que la tempér s'abaisse. En voici les valeurs successives :

80°	60°	40°	20°
2,84	2,74	2,50	2,57.

On ne peut s'empêcher de remarquer aussi que le fort de ces quotients est à peine la moitié du nombre 5 donné (1) comme rapport constant du pouvoir rayo du verre et de l'argent à toute température. Si nous hasarder une conjecture, nous dirions que, dans ce le thermomètre étant très-petit, la tige vitrée avai part assez grande dans le rayonnement pour que produit par elle fût sensiblement égal à celui de la quand elle était argentée.

Les deux autres expériences citées dans le Mé de MM. Dulong et Petit ont été faites avec leur

(1) *Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe cahier, page 284.

thermomètre, sous la pression atmosphérique ou sous une pression très-peu différente (1).

Il est donc évident qu'ils ont surtout observé le refroidissement de l'argent sous de fortes pressions. Or des expériences, faites dans ces circonstances, sont les moins propres à manifester la variation de *m*. Dans l'air libre, la vitesse totale du refroidissement d'un thermomètre à boule argentée est six fois et demie plus grande que la vitesse de rayonnement. Lors donc qu'on veut représenter par le calcul toutes les vitesses données par l'observation dans une semblable expérience, on peut y arriver avec une approximation assez grande, en adoptant pour *m* une valeur moyenne entre celles qui se présentent naturellement aux extrémités de la série. Pour le prouver jusqu'à l'évidence, nous avons, de cette manière, calculé une de nos expériences faite avec le thermomètre doré sous la pression 0^m,755, et nous allons comparer les résultats du calcul à ceux de l'observation directe :

(1) La première de ces expériences, reproduite au commencement de leurs études sur le refroidissement par les gaz (*Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe cahier, page 269), leur a servi, il nous semble, à calculer, entre 200 et 100 degrés, le tableau qu'ils donnent un peu plus haut, page 261, pour établir la loi du rayonnement dans une enceinte vide à 20 degrés. La seconde est rapportée à la fin de leur Mémoire, page 285.

Vitesses de refroidissement du thermomètre doré, observées dans l
à 14°,7.

Pressions.	Excès de température.					
	136°,52	121°,76	107°,07	93°,88	82°,16	
	Vitesses observées.					
$0^{m},755$....	0°,14434	0°,124769	0°,10669	0°,091336	0°,07786	c

Vitesses calculées avec $\log n = \bar{4},508$ et $\log m = \bar{2},0796$

Pressions.	Excès de température.				
	136°,52	121°,76	107°,07	93°,88	82°,16
	Vitesses observées.				
$0^{m},755$....	0°,1468	0°,1258	0°,10747	0°,09103	0°,07701

Sauf les deux vitesses extrêmes, l'accord est, en g
dans le centième.

Il serait, au contraire, tout à fait impossible d
senter d'une manière tolérable, dans l'hypothès
constance de m, les expériences faites sous des press
tablement inférieures à la pression atmosphérique.

Si, par exemple, nous prenons une expérience fa
la pression $0^{m},088$, nous trouvons :

...sses du thermomètre cylindrique doré, à tige vitrée, observées dans le ballon de $0^m,24$ à $14^\circ,7$.

Pressions.	Excès de température.						
	136°,52	121°,76	107°,07	93°,88	82°,16	60°,88	48°,87
	Vitesses observées.						
m 0,088....	0,0689	0,05946	0,05078	0,04343	0,03706	0,02566	0,01973

Vitesses calculées par la formule $ma^\theta(a^t-1)+np^{0,45}t^{1,233}$,
en prenant $\log m = \bar{2},079509$ et $\log n = \bar{4},50800$.

Pressions	Excès de température.						
	136°,52	121°,76	107°,07	93°,88	82°,16	60°,88	48°,87
	Vitesses observées.						
m 0,088....	0,0712	0,0610	0,0514	0,0434	0,0366	0,0249	0,01917

Les différences sont énormes; elles le seraient bien plus encore pour des expériences faites sous des pressions plus faibles, comme il serait facile de s'en assurer.

Poisson admettait qu'entre la température d'un corps et celle d'une couche mince, conductrice, appliquée sur lui, il peut exister une différence notable. Cette différence paraît devoir être d'autant plus grande, que la température du corps est plus élevée au-dessus de celle de l'enceinte où il se refroidit. Nous avons cherché si, dans l'hypothèse où la loi de MM. Dulong et Petit représenterait le refroidissement dans le vide d'un corps dont la température serait à chaque instant la même en tous ses points, on ne pourrait pas, à l'aide d'une pareille inégalité, se rendre compte des variations de *m* que nous avons observées.

D'après les tableaux d'expériences cités plus haut, il est évident que si on calculait avec la valeur de m déterminée à 48 degrés d'excès, par exemple, l'expression $ma^{\theta}(a^{136}-1)$, on trouverait, par la vitesse dans le vide à 136 degrés, une valeur très-supérieure à celle que donne l'observation directe. Nous avons expliqué cette différence en l'attribuant à une diminution du coefficient m. On pourrait l'expliquer encore en admettant une diminution de t, c'est-à-dire une différence entre la température de la couche extrême et celle du réservoir. Mais cette différence, comme il est facile de s'en assurer, devrait être d'environ 25 degrés.

Une pareille valeur est inadmissible, et pourtant la marche suivie la donne encore trop faible; car si l'égalité ne subsiste pas entre la température de l'argent et celle du thermomètre à 136 degrés d'excès, elle n'existe pas non plus d'une manière absolue à 48 degrés, et dès lors, la valeur du coefficient m adopté est encore trop faible.

Nous ne saurions nous expliquer d'ailleurs pourquoi l'on trouverait m constant, lorsque la surface rayonnante est une couche de noir de fumée, ou même lorsqu'elle est vitreuse.

Enfin, si l'on établit que, dans le cas du refroidissement, la couche de métal doit avoir une température inférieure à celle du thermomètre, on doit trouver aussi que l'inverse a lieu dans le réchauffement. Dès lors, toute raison que l'on pourrait donner pour faire, dans le premier cas, dépendre de cette différence de température la variation de m, serait valable, il nous semble, pour démontrer que dans le réchauffement, m doit aussi augmenter quand la différence de température diminue, c'est-à-dire quand la température absolue s'élève. Or, l'expérience ne prouve rien de semblable; elle montre que toujours m tend à décroître quand la température absolue du thermomètre augmente.

On est ainsi ramené à la seule hypothèse qui paraisse admissible, celle d'une grande variation dans le pouvoir émissif des métaux.

DISCUSSION DES MÉTHODES DE CORRECTION EMPLOYÉES DANS LA DÉTERMINATION DES VITESSES OBSERVÉES.

Correction complète des vitesses observées en tenant compte de la rentrée du mercure froid, du changement de masse et de la variation de capacité calorifique du mercure.

Le fait important de la variation de m et tous ceux, en général, que nous avons vérifiés ou établis précédemment, subsisteraient encore si l'on apportait aux vitesses observées toute la correction qu'exigent le changement de masse et la variation de capacité du mercure. Pour ne laisser aucun doute sur ce point, nous allons transcrire ici plusieurs tableaux de vitesses déterminées avec ces corrections, aussi complètes que possible, et montrer qu'ils peuvent être reproduits très-exactement, toujours par la même formule générale. Seulement on verra varier un peu la puissance de l'excès de température à laquelle est proportionnel le pouvoir refroidissant d'un gaz.

La capacité moyenne du mercure pour la chaleur est, entre 0 et 100 degrés, 0,033; entre 0 et 300 degrés, 0,035. Si l'on admet que la variation se fasse proportionnellement à celle de la température, on conclura de ces nombres que sa valeur à 50 degrés est 0,033, et qu'elle augmente environ de $\frac{1}{16}$ pour une élévation de 100 degrés dans la température. Ainsi, pour rendre des vitesses observées à 150 degrés comparables à d'autres vitesses observées avec le même thermomètre à 50 degrés, il faut augmenter les premières de $\frac{1}{16}$ pour tenir compte de la variation de capacité du mercure; et, d'une autre part, il est aisé de voir qu'il faut les diminuer de $\frac{1}{64}$ environ pour tenir compte de la variation de la masse. Ces détails suffisent pour indiquer la manière dont les nombres suivants ont été obtenus :

Vitesses du thermomètre cylindrique argenté, tige argentée, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées de la rentrée du mercure froid, du changement de masse (1) et du changement de capacité.

Pressions.	Excès de température.				
	136°,522	121°,757	93°,88	60°,421	48°,8
	Vitesses observées.				
m	o	o	o	o	o
0,762.....	"	0,12726	0,09147	0,05238	"
0,216.....	0,09100	0,07891	0,05680	0,03303	0,02516
0,088.....	0,06739	0,05838	0,04208	0,02444	0,01884
0,069.....	"	0,05445	0,03939	0,02259	"
0,015.....	"	0,03553	"	0,01491	"

(1) Nous avons, en général, ramené toutes les vitesses observées avec le thermomètre cylindrique à ce qu'elles eussent été si la masse de mercure contenue dans le réservoir avait toujours été ce qu'elle est à 48 degrés. On conçoit, du reste, que le choix de ce terme de comparaison est arbitraire.

Vitesses calculées avec la formule $m a^{\theta}(a^{t}-1)+n p^{0,45} t^{1,28}$.

Pressions.	Excès de température.				
	136°,522	121°,757	93°,88	60°,421	48°,8
	On prend $\log n = \bar{4},4236$ *et*				
	$\log m = \bar{3},9699527$	$\log m = \bar{3},9942188$	$\log m = \bar{2},0263581$	$\log m = \bar{2},050559$	$\log m = \bar{2},0653825$
	Vitesses calculées.				
m	o	o	o	o	o
0,762.....	"	0,12688	0,09127	0,05259	"
0,216.....	0,09107	0,07903	0,05697	0,03283	0,02519
0,088.....	0,06728	0,05849	0,04224	0,02435	0,01881
0,069.....	"	0,05433	0,03926	0,02263	"
0,015.....	"	0,03578	"	0,01497	"

Vitesses du thermomètre cylindrique vitré, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées de la rentrée du mercure froid, du changement de masse et du changement de capacité.

Pressions.	Excès de température. 107°,075	70°,527	40°,185
	Vitesses observées.		
m	o	o	o
0,765	0,1899	0,10890	0,05348
0,215	0,1514	0,08547	0,04196
0,0879	0,1337	0,07549	0,03715
0,0237	0,1189	0,06626	0,03273

Pour représenter ces vitesses, on est conduit à admettre un effet de l'air proportionnel à la puissance 1,26 de l'excès de température et à la puissance 0,45 de la pression.

Quant aux valeurs de m, elles ne sont plus constantes à toute température. Elles diminuent à mesure que la température baisse, et cette variation inverse de celle qui a lieu pour les métaux est un peu trop forte pour qu'on puisse la faire disparaître en adoptant une valeur de m moyenne entre celles qui se présentent aux deux extrémités de la série. On en jugera à l'inspection des deux tableaux suivants. Dans le premier, on a admis la variation de m; dans le second, on a cherché à l'éviter.

Vitesses du thermomètre cylindrique vitré, calculées par la formule
$ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,26}$.

Pressions.	Excès de température.		
	107°,075	70°,527	40°,185
	On prend log $n=\bar{4},451$ *et*		
	log $m=\bar{2},8449000$	log $m=\bar{2},8378000$	log $m=\bar{2},8297000$
	Vitesses calculées.		
m	o	o	o
0,765....................	0,1901	0,1087	0,05359
0,215....................	0,1507	0,08543	0,04213
0,0879....................	0,1338	0,07544	0,03721
0,0237....................	0,1186	0,0664	0,03279

Mêmes vitesses calculées en prenant à toute température
log $m=\bar{2},8341791$ *et* log $n=\bar{4},451000$.

Pressions.	Excès de température.		
	107°,075	70,527	40°,185
	Vitesses observées.		
m	o	o	o
0,765....................	0,1877	0,1082	0,0539
0,215....................	0,1483	0,08497	0,0424
0,0879....................	0,1314	0,07498	0,0375
0,0237....................	0,1162	0,0660	0,0331

Il résulte bien clairement de ces différents tableaux qu
la correction relative à la variation de capacité du mercu
n'altère pas la forme générale de la loi du refroidissement
qu'elle n'empêche pas la variation du rapport des pouvoi
émissifs du verre et des métaux. Enfin, il est évide
qu'elle laisse subsister l'inégalité de l'action refroidissant

de l'air sur les deux substances. On peut modifier encore la méthode de *correction* sans que ces conséquences cessent de subsister.

Correction des vitesses observées en tenant compte seulement de la rentrée du mercure froid et du changement de masse.

Tous les tableaux qui sont cités dans ce Mémoire et beaucoup d'autres que nous n'y avons pas transcrits, afin d'éviter les longueurs, ont été calculés en tenant compte seulement du changement de masse et de l'abaissement de température dû à la rentrée du mercure froid; et, malgré les différences très-notables qui résultent de cette autre manière de calculer les vitesses, nous en avons déduit les mêmes conséquences générales. Les valeurs des constantes n, m et de l'exposant de t éprouvent seules quelques changements. C'est ce qu'on reconnaîtra facilement à l'inspection des nombres suivants :

Vitesses du thermomètre cylindrique argenté, tige argentée, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées de la rentrée du mercure froid et du changement de masse, mais non de la variation de capacité calorifique du mercure.

Pressions.	Excès de température.				
	136°,522	121°,757	60°,421	37°,000	30°,092
	Vitesses observées.				
m	o	o	o	o	o
0,762.....	"	0,1209	0,05159	"	"
0,216.....	0,08565	0,07496	0,03253	0,01846	0,01427
0,088.....	0,06343	0,05546	0,02408	"	"
0,069.....	"	0,05173	0,02216	0,01295	0,01010
0,0152....	"	0,03375	0,01469	"	"

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.				
	136°,522	121°,757	60°,421	37°,000	30°,092
	On prend $\log n = \bar{4},5035000$ *et*				
	$\log m =$ $\bar{3},9269836$	$\log m =$ $\bar{3},9592445$	$\log m =$ $\bar{2},0402410$	$\log m =$ $\bar{2},0952544$	$\log m =$ $\bar{2},1032310$
	Vitesses calculées.				
m	o	o	o	o	o
0,762.....	"	0,1209	0,05156	"	"
0,216.....	0,0858	0,0751	0,03232	0,01846	0,01430
0,088.....	0,0632	0,05554	0,02402	"	"
0,069.....	"	0,05149	0,02231	0,01294	0,01006
0,0152....	"	0,03379	0,01485	"	"

Vitesses du thermomètre sphérique argenté, tige argentée, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées de la rentrée du mercure froid et du changement de masse, mais non de la variation de la capacité calorifique du mercure.

	Excès de température.					
	90°,311	77°,0	66°,28	57°,23	40°,85	33°,48
Pressions.	Vitesses observées.					
0,314....	"	0,05528	0,04586	0,03858	0,02581	0,02040
0,156....	0,05260	0,04343	0,03605	0,03043	0,02038	0,01609
0,076....	0,04210	0,03466	0,02902	0,02424	0,01651	0,01313

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^\theta(a^t - 1) + np^{0,45}t^{1,233}$.

	Excès de température.					
	90°,311	77°,0	66°,28	57°,23	40°,85	33°,48
	On prend $\log n = \bar{4},5400000$ *et*					
	$\log m = \bar{2},079190$	$\log m = \bar{2},0937628$	$\log m = \bar{2},1013023$	$\log m = \bar{2},1121500$	$\log m = \bar{2},1389159$	$\log m = \bar{2},1470492$
Pressions.	Vitesses calculées.					
0,314....	"	0,05524	0,04598	0,03856	0,02586	0,02040
0,156....	0,05270	0,04346	0,03619	0,03039	0,02047	0,01618
0,076....	0,04200	0,03467	0,02889	0,02429	0,01645	0,01303

Vitesses du thermomètre sphérique argenté, tige vitrée, observées dans le ballon noirci de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées comme les précédentes.

Pressions.	Excès de température.					
	90°,311	77°,0	66°,28	57°,23	40°,85	33°,48
	Vitesses observées.					
0m,314....	0°,06846	0°,05651	0°,047	0°,03948	0°,02652	0°,02098
0,156....	0,05492	0,04519	0,03778	0,03173	0,02132	0,01698
0,076....	0,04446	0,03668	0,03080	0,02587	0,01749	0,01386
0,032....	0,03612	0,02989	0,02502	0,02107	0,01430	0,01137
0,005....	0,02591	0,02144	0,01806	0,01534	0,01062	0,00852

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.					
	90°,311	77°,0	66°,28	57°,23	40°,85	33°,48
	On prend $\log n=\bar{4},5175$ *et*					
	$\log m=\bar{2},1899132$	$\log m=\bar{2},2033223$	$\log m=\bar{0},2154290$	$\log m=\bar{2},2246388$	$\log m=\bar{2},2441309$	$\log m=\bar{2},2569959$
	Vitesses calculées.					
0m,314....	0°,06841	0°,05637	0°,04707	0°,03948	0°,02647	0°,02098
0,156 ...	0,05482	0,04521	0,03781	0,03174	0,02135	0,01699
0,076....	0,04463	0,03684	0,03084	0,02593	0,01753	0,01399
0,032....	0,03609	0,02989	0,02501	0,02106	0,01431	0,01147
0,005....	0,02591	0,02147	0,01807	0,01527	0,01049	0,00849

Les valeurs de n employées dans ces tableaux, et que l'on déduit directement des observations pour représenter les vitesses du même thermomètre sphérique argenté, à tige nue ou argentée, sont notablement différentes; peut-être est-il convenable de remarquer qu'on pourrait, sans altérer d'une manière appréciable l'accord des vitesses calculées et observées, prendre, dans le second cas, $\log n = \bar{4},524$; dans l'autre, $\log n = \bar{4},534$, en conservant d'ailleurs les mêmes valeurs des exposants, et qu'on serait plus sûr de la véritable valeur de $\log n$ qui convient au thermomètre argenté à tige argentée, si l'on avait fait avec ce thermomètre des expériences sous de faibles pressions. Enfin, les tableaux précédents sont très-propres à montrer l'influence que peut avoir sur la vitesse de refroidissement d'un thermomètre le pouvoir émissif de sa tige; nous avons déjà appelé ailleurs l'attention sur ce point. Nous terminerons l'examen de l'influence que peut avoir le mode de correction dont nous venons de parler, en citant des résultats obtenus avec un thermomètre noirci.

Vitesses du thermomètre sphérique noirci observées dans le ballon de 24 centimètres, à 14°,7, corrigées de la rentrée du mercure froid et du changement de masse, mais non de la variation de la capacité calorifique du mercure.

	Excès de température.			
	66°,28	47°,03	40°,85	33°,48
	Vitesses observées.			
Pressions. m	o	o	o	o
0,156........	0,08598	0,05637	0,04725	"
0,076........	0,07849	0,05180	0,04354	"
0,028........	0,07183	0,04748	0,03956	0,03168
0,005........	"	0,04318	0,03667	0,02901

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^t - 1) + np^{0,45}$

Pressions.	Excès de température.			
	66°,28	47°,03	40°,85	33°
	On prend $\log n = \bar{4},5204300$	et $\log m = \bar{2},89$		
	Vitesses calculées.			
m	o	o	o	o
0,156........	0,08559	0,05611	0,04742	
0,076........	0,07860	0,05153	0,04357	
0,028........	0,07198	0,04719	0,03992	0,0
0,005........	"	0,04311	0,03649	0,0

Des résultats qu'on obtient en ne faisant subir a correction aux vitesses.

Pour examiner tous les cas possibles, nous avons cl aussi à représenter par la formule de MM. Dulong et des séries de vitesses déterminées sans aucune correcti nous y sommes parvenus sans difficulté.

Vitesses du thermomètre cylindrique argenté, tige argentée, observée le ballon noirci de 24 centimètres de diamètre, à 14°,7, sans correction.

Pressions.	Excès de température.			
	121°,757	93°,88	60°,4	48°
	Vitesses observées.			
m	o	o	o	o
0,216........	0,07734	0,05608	0,03291	0,0
0,088........	0,05722	0,04154	0,02436	0,0

mes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,26}$.

	Excès de température.			
	121°,757	93°,88	60°,4	48°,874
	On prend $\log n = \bar{4},4563$ *et*			
	$\log m = \bar{3},9833851$	$\log m = \bar{2},0199406$	$\log m = \bar{2},0669902$	$\log m = \bar{2},0695193$
Pressions.	Vitesses calculées.			
m	o	o	o	o
,216........	0,07735	0,05610	0,03280	0,02519
,088........	0,05721	0,04160	0,02448	0,01882

Nous allons citer deux nouveaux tableaux de vitesses de roidissement, observées dans une enceinte noircie de centimètres de diamètre avec un thermomètre cylin-que plus petit que celui dont nous nous sommes ordi-rement servis.

Ces vitesses n'ont été corrigées ni de l'abaissement de mpérature dû à la rentrée du mercure froid, ni du chan-ment de masse, ni de la variation de capacité, et leur en-mble se trouve toujours bien représenté par la formule de M. Dulong et Petit.

itesses d'un thermomètre cylindrique vitré plus petit que celui qu'on a employé pour les expériences précédentes, observées dans le ballon noirci de 15 *centimètres, à* 4°,9 *sans aucune correction.*

	Excès de température.				
	107°,64	99°,289	83°,9	44°,1	32°,004
Pressions.	Vitesses observées.				
m	o	o	o	o	o
0,742.....	"	0,1855	0,1484	0,06612	0,04526
0,322.....	0,1743	0,1549	0,1249	0,05542	0,03796
0,159.....	"	"	0,1102	0,04909	0,03368
0,080.....	"	0,1259	0,1003	0,04451	0,03060
0,040.....	"	0,1163	0,0923	0,04094	0,02812
0,0194....	"	0,1092	0,08707	0,03891	0,02694
0,0098....	"	0,1072	0,08596	0,03864	"
0,003.....	"	0,1659	0,08399	0,03754	0,02607

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}$
en prenant $\log m = \bar{2},8859529$ *et* $\log n = \bar{4},5647500$.

Pressions.	Excès de température.				
	107°,94	99°,289	83°,9	44°,1	32…
	Vitesses calculées.				
m	0	0	0	0	0
0,742.....	″	0,1841	0,1477	0,06614	0,
0,322.....	0,1730	0,1550	0,1240	0,05561	0,
0,159.....	″	″	0,1099	0,04924	0,
0,080.....	″	0,1253	0,0999	0,04470	0,
0,040.....	″	0,1161	0,0924	0,04132	0,
0,0194....	″	0,1092	0,0868	0,03878	0,

Ainsi donc les résultats auxquels on a été cond adoptant un mode particulier de correction, subsiste jours lorsqu'on le modifie même très-gravement. Co est difficile de dire d'une manière bien précise que celle des corrections qu'il faut adopter de préféren conçoit qu'il était indispensable d'examiner toutes l pothèses pour arriver à des conséquences dans lesque pût avoir confiance.

Nous terminerons cette discussion par une derni marque sur la variation de *m*. Il est incontestable formule générale

$$V = ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{c}\,t^{b}$$

a une certaine élasticité. Pourrait-on en profiter po pêcher, par une modification convenable dans la val l'exposant de *t*, la variation qu'éprouve *m* dans le surfaces métalliques? Nous croyons pouvoir affirmer traire. Lorsqu'on apporte, en effet, à cet exposant le gement considérable et tout à fait arbitraire auquel drait avoir recours pour atteindre ce but, on trou valeurs de *n* qui diminuent avec la température da

orme proportion, et des nombres très-discordants pour effets du rayonnement relatifs à une même tempéra-re, mais déduits d'expériences faites sous des pressions fférentes.

Enfin, il n'y a pas lieu de se demander si un changement ns la valeur de *a* conduirait à des valeurs de *m* toujours nstantes. Il est visible, en effet, que toute altération de tte valeur qui rendrait *m* constante pour les métaux le ndrait variable pour le verre et le noir de fumée.

Pour résumer en quelques mots toute la première partie notre travail, nous dirons :

1°. Que la loi de MM. Dulong et Petit nous paraît com-létement exacte, lorsqu'elle est appliquée à représenter le efroidissement d'un thermomètre vitreux ou noirci ;

2°. Qu'elle nous paraît devoir subir deux modifications quand il s'agit du refroidissement d'un thermomètre argenté ou doré ; ces deux modifications sont relatives, l'une, à l'effet de l'air (il nous paraît un peu plus grand sur les surfaces métalliques) ; l'autre, au rayonnement (la quantité *m* qu'on regarde comme proportionnelle au pouvoir émissif varie à très-peu près, proportionnellement à la température) ;

3°. Ces conséquences sont toujours les mêmes, de quelque manière qu'on fasse les corrections aux vitesses observées.

DEUXIÈME PARTIE.

Influence de la grandeur des enceintes sur les lois du refroidissement.

Le refroidissement d'un thermomètre vitré dans un ballon noirci, de 24 centimètres de diamètre, se faisant sous toute pression supérieure à 6 ou 7 millimètres, suivant les lois que MM. Dulong et Petit ont trouvées en opérant dans un

Thermomètre vitré.		
Intervalle parcouru en traits.	Ballon de 24 centimètres.	Enceinte cylindrique
De 840 à 400	Pression, 0m,765. 19m 1s	19m 56s
De 730 à 420	Pression, 0m,213. 18m 34s	20m 49s
De 730 à 400	Pression, 0m,006. 29m 48s	26m 22s,8
Thermomètre argenté, tige argentée.		
De 700 à 490	Pression, 0m,762 13m 43s	14m 29s,5
De 790 à 400	Pression, 0m,216 50m 17s,5	62m 2s
De 620 à 470	Pression, 0m,088. 26m 27s	29m 45s
De 810 à 600	Pression, 0m,069. 21m 6s	23m 40s,5
De 800 à 640	Pression, 0m,015. 22m 17s,8	17m 14s,5
De 850 à 620	Pression, 0m,006. 39m 28s	24m 47s
De 700 à 570	Pression, 0m,0028. 29m 47s,5	23m 32s,5

Un autre fait nous a beaucoup frappés; nous savions p nos observations antérieures, qu'en général une légère v riation dans la pression suffisait pour changer notablem les temps du refroidissement; que l'effet de l'air doubl lorsqu'on passait de 15 à 70 millimètres : or, nous n'avo pas été longtemps sans nous apercevoir que, dans le cyli dre, les temps du refroidissement de ce thermomètre d meuraient rigoureusement les mêmes entre ces deux poin

pour mettre cette égalité hors de doute, nous avons eu recours à un procédé que nous avons indiqué plus haut : nous observions d'abord le refroidissement complet du thermomètre sous la pression $0^m,070$, puis nous recommencions l'expérience sous cette même pression.

Lorsqu'un accord soutenu pendant 10 ou 12 minutes nous avait démontré que la surface rayonnante n'avait éprouvé aucune altération, nous amenions, sans déplacer le thermomètre, la force élastique du gaz intérieur à n'être plus que $0^m,015$. La marche du refroidissement ne se trouvait en rien altérée par ce changement. Elle restait identique à ce qu'elle avait été dans la première expérience.

Cette méthode a été employée un grand nombre de fois pour les pressions citées ou pour les pressions intermédiaires, et toujours avec le même succès.

Thermomètre vitré.

Intervalle parcouru en traits (1).	Pressions.	Temps.
	m	m s
De 780 à 580	0,024	8.40
	0,0695	8.39
De 750 à 440	0,014	21.22
	0,068	21.15

(1) On trouvera, page 423, les températures correspondantes aux traits indiqués, soit ici, soit dans les autres parties du Mémoire.

Thermomètre argenté, tige argentée.

Intervalle parcouru en traits.	Pression.	Temps.	Remarque.
De 640 à 570..	m 0,0153	m s 10.43 (I)	En continuant l'expérience n° I depuis le trait 540 jusqu'au trait 4[illegible]0, on a trouvé pour le temps écoulé 1[illegible]. Après avoir ramené la pression à 0m,0[illegible] dans l'expérience n° II, on a observé le temps du refroidissement entre les mêmes limites ; il a été trouvé égal à 13m 55s. On s'est assuré de la même manière de l'identité de la surface du thermomètre dans les expériences III et IV.
	0,068	10.40 (II)	
De 790 à 600..	0,0153	22. 0 (III)	
	0,069	21.58 (IV)	

Ces tableaux sont relatifs au thermomètre cylindrique; pour le thermomètre sphérique, dont le volume est moindre, les limites de pression entre lesquelles le pouvoir refroidissant de l'air est de même invariable, sont plus resserrées. Ces observations nous ont conduits à rechercher si un fait du même genre ne se présentait pas dans des enceintes plus grandes, et c'est alors que nous avons constaté, dans le ballon de 24 centimètres, l'identité du temps du refroidissement sous les pressions $0^m,006$ et $0^m,0028$.

Nous avons également reconnu que, dans le moyen ballon, les temps du refroidissement demeurent à très-peu près les mêmes entre 20 et 4 millimètres environ.

INTERVALLE parcouru en traits.	TEMPS EMPLOYÉ SOUS LES PRESSIONS				
	$0^m,024$	$0^m,0097$	$0^m,0063$	$0^m,004$	$0^m,0024$
De 800 à 600..	$29^m 2^s,5$	$30^m 38^s,5$	$30^m 46^s$	$30^m 57^s$	$32^m 36^s$

Ainsi, à partir d'une pression dont la valeur varie avec les dimensions relatives de l'enceinte et du thermomètre, on peut, sans rien changer aux vitesses du refroidissement, laisser rentrer ou enlever de l'air en quantité d'autant plus considérable que la grandeur de l'enceinte est moindre. Il est donc évident que, dans toute opération faite sous une des pressions comprises dans cet intervalle en quelque sorte

indifférent, on est complétement à l'abri des erreurs de lecture et même des variations de pressions pendant l'expérience. Cette remarque peut n'être pas sans importance.

Les résultats précédents seront rendus plus sensibles par la représentation graphique des vitesses de refroidissement correspondantes à un même excès de température et observées sous des pressions différentes dans la plus grande et la plus petite des enceintes dont nous avons fait usage. (*Voyez Pl. I, fig.* 2.)

Ces courbes (1) montrent bien nettement qu'à partir de la pression $0^m,006$, la vitesse, dans le petit cylindre, diminue avec une excessive rapidité. Néanmoins, à $0^m,0028$, elle surpasse encore considérablement celle que l'on observe dans le grand ballon, sous la même pression. Cette différence dépend-elle uniquement des graves modifications que subit, dans les petites enceintes, l'action refroidissante de l'air, ou bien le rayonnement lui-même est-il aussi altéré? Pour résoudre cette question, il faudrait pouvoir, dans les vitesses totales, retrouver les deux effets différents dont elles sont les sommes. Or, si le problème n'est pas sans difficulté, quand la courbe qui représente les effets de l'air sous des pressions différentes a, dans presque toute son étendue, une marche parfaitement régulière, on conçoit qu'il doit devenir presque insoluble, quand cette courbe offre une inflexion considérable, et que sa direction varie très-rapidement dans la partie de son cours où il est impossible d'en déterminer directement les ordonnées. Nous croyons néanmoins que l'on peut arriver, d'une manière

(1) Chacune de ces courbes a été construite de la manière suivante. Sur l'axe OA on a porté des longueurs proportionnelles aux pressions. Au point correspondant à une pression déterminée on a porté, parallèlement à l'axe OB, une ordonnée proportionnelle au nombre qui représente la vitesse totale observée sous cette pression à la température 93°,88. Les points ainsi déterminés ont été réunis par un trait continu. La courbe $\alpha\beta\gamma$ représente les observations faites dans le ballon de 24 centimètres de diamètre; la courbe $\alpha'\beta'\gamma'$ représente celles qui ont été faites dans l'enceinte cylindrique.

sûre, à certains résultats, et d'une manière très-probable, à quelques autres.

Il est facile d'établir d'abord que la légère inégalité des actions refroidissantes de l'air sur le verre et sur les métaux subsiste, et peut-être même se développe quand les dimensions de l'enceinte diminuent. Au moins, si, comme nous l'avons déjà expliqué, on observe le refroidissement d'un thermomètre argenté dans le petit cylindre, sous des pressions différentes, et si l'on retranche l'une de l'autre les vitesses qui correspondent à deux quelconques de ces pressions, et à une même température, on obtient un reste plus grand que si le thermomètre avait conservé sa surface vitreuse; et, de plus, l'excès du premier de ces restes sur le second est généralement un peu plus fort que celui qu'on obtient en combinant de la même manière des expériences faites dans le ballon de 24 centimètres.

Différences des vitesses de refroidissement du thermomètre argenté, tige argentée, sous les pressions $0^m,763$ *et* $0^m,006$.

Excès de température.				
121°,884	107°,184	93°,90	82°,16	60°,4
Différences des vitesses observées.				
0°,0728	0°,0614	0°,0524	0°,0442	0°,0294

Différences des vitesses de refroidissement du thermomètre vitré, sous les pressions $0^m,765$ *et* $0^m,006$.

Excès de température.				
121°,884	107°,184	93°,90	82°,16	60°,4
Différences des vitesses observées.				
0°,0691	0°,0589	0°,0509	0°,0434	0°,0279

La loi qui lie les pouvoirs refroidissants de l'air aux excès de température et aux pressions se complique et change pour un même thermomètre lorsque les dimensions de l'enceinte diminuent. Tant que ces dernières ne sont pas considérablement réduites, l'altération de la loi n'est sensible que dans des expériences faites sous des pressions assez faibles : elle s'étend peu à peu à toute la série lorsque l'enceinte devient plus petite.

Ainsi, comme nous l'avons déjà dit, la marche du refroidissement de l'un des thermomètres dont nous faisions usage s'est trouvée à peu près la même dans deux ballons, l'un de 24, l'autre de 15 centimètres de diamètre, tant que la pression était supérieure à $0^m,20$; au-dessous de cette limite, la formule de MM. Dulong et Petit ne pouvait plus, en aucune manière, reproduire la différence des vitesses totales observées dans le dernier ballon, à une même température et sous deux pressions inégales.

Quant aux expériences faites dans la petite enceinte cylindrique, elles nous ont toujours donné des temps de refroidissement très-différents de ceux que l'on avait observés dans le ballon de $0^m,24$. Il était par cela même très-probable que l'action refroidissante de l'air dans ces expériences n'était plus représentée par la formule

$$np^{0,45}t^{1,233}.$$

Un calcul direct nous a confirmés dans cette opinion; il nous a même prouvé que l'on chercherait en vain à rendre cette formule applicable en remplaçant les valeurs des 0,45 et 1,233 des exposants par deux autres valeurs constantes : car, en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut, pour déterminer directement ces constantes, on trouve, pour l'exposant de la pression, des quotients qui varient avec la température; pour l'exposant de la température, des quotients qui varient avec la pression.

Ces variations étant régulières et se présentant aussi bien avec le thermomètre argenté qu'avec le thermomètre vitré, on ne peut les regarder comme accidentelles; la fonction qui représente l'effet de l'air, dans les petites enceintes, paraît donc être d'une nature très-complexe. Après beaucoup de tentatives inutiles pour en déterminer directement la forme, nous avons dû renoncer à cette marche et suivre un procédé moins naturel et plus contestable peut-être, mais qui, nous l'espérons, n'en est pas moins légitime. Nous avons d'abord cherché à reconnaître si la vitesse de refroidissement dans le vide est indépendante de la grandeur de l'enceinte.

Pour rendre ce qui suit parfaitement intelligible, supposons que, dans deux enceintes de grandeurs différentes, l'action de l'air soit indépendante de l'état de la surface du corps qui se refroidit; il est évident que si, comparant les expériences faites sous la même pression dans l'une d'elles, on retranche les vitesses du thermomètre argenté des vitesses du thermomètre vitreux qui correspondent aux mêmes excès de température, l'effet de l'air disparaîtra dans les différences; qu'il en sera de même si l'on opère de la même façon sur les vitesses observées dans l'autre enceinte; et qu'enfin, si le rayonnement ne change pas d'une enceinte à l'autre, les restes correspondants, dans les deux séries, seront égaux. Réciproquement, il est non pas certain, mais fort probable que, si ces différences sont égales, les rayonnements n'ont pas subi d'altération dans leur grandeur absolue.

L'inégalité de l'action refroidissante de l'air sur des surfaces différentes n'infirme en rien ces conclusions, pourvu que cette action demeure ou rigoureusement, ou à très-peu près la même dans des enceintes de grandeurs variables; seulement l'effet de l'air ne disparaissant plus rigoureusement dans l'un et l'autre cas, les différences des rayon-

nements seront un peu altérées, et on ne leur trouvera pas exactement la même valeur en les déduisant d'expériences faites sous des pressions différentes.

Le tableau suivant paraît donc établir que, très-approximativement du moins, la vitesse de refroidissement dans le vide pour un même excès de température était la même dans le petit cylindre et dans le ballon de 24 centimètres de diamètre.

Différences des vitesses d'un même thermomètre vitré et argenté, sous même pression 0m,765 *et à même température.*

	Excès de température.			
	121°,884	107°,184	93°,9	60°,4
	Différences des vitesses observées.			
Ballon de 24 centimètres..	0,0957	0,0807	0,0675	0,0367
Enceinte cylindrique.....	0,0951	0,0783	0,0649	0,0350

Différences des vitesses d'un même thermomètre vitré et argenté, sous même pression 0m,006 *et à même température.*

	Excès de température.			
	121°,884	107°,184	93°,9	60°,4
	Différences des vitesses observées.			
Ballon de 24 centimètres.	0,1012	0,08297	0,06828	0,0376
Enceinte cylindrique.....	0,0984	0,08075	0,06633	0,0364

Nous nous expliquons la différence constante qu'on aperçoit ici dans les deux séries comparatives, en admettant que l'état de la surface des deux enceintes n'était pas rigoureusement le même. Cette hypothèse n'est nullement gratuite, car nous avons fait une autre série d'observations

pour laquelle la différence était trois fois plus forte. Les nouveaux résultats ont été obtenus dans le cylindre noirci de nouveau; et puisqu'on a pu faire ainsi disparaître les trois quarts de la différence, il nous semble qu'on est en droit d'admettre qu'elle disparaîtrait complétement si l'on pouvait (ce qui est, du reste, fort difficile au point de vue physique) rendre l'état des surfaces tout à fait identique.

De plus, dans la partie de ce Mémoire où il sera question de l'influence de l'état de la surface de l'enceinte sur le refroidissement, nous verrons qu'un changement dans cet état n'a d'autre effet que d'altérer le rayonnement du thermomètre vitré, et que celui du thermomètre argenté demeure le même. C'est ainsi que nous avons été conduits à regarder les vitesses totales du thermomètre argenté dans le cylindre comme la somme de deux vitesses, l'une donnée exactement par le rayonnement tel qu'on l'observe dans le grand ballon, l'autre due à l'effet de l'air, qu'on peut alors isoler et dont il s'agit de déterminer la loi.

Or, en cherchant comment, dans une même expérience, le pouvoir refroidissant de l'air varie avec l'excès de température, on trouve qu'il est proportionnel à une certaine puissance de cet excès, laquelle peut être déterminée sans ambiguïté. On arrive à des résultats semblables en opérant sur les vitesses observées sous une pression différente; mais, dans ce cas, on trouve, avec non moins de certitude, une nouvelle valeur pour l'exposant: ainsi la vitesse de refroidissement dans le petit cylindre peut être représentée par une expression de la forme

$$ma^{\theta}(a^{t}-1)+kt^{\alpha};$$

la valeur de α varie avec la pression, celle du coefficient k en dépend aussi: l'une et l'autre doivent être déterminées pour chaque expérience (*voir* les tableaux de la page suivante). Il est évident que le coefficient k peut être décomposé en deux autres, et que rien n'empêche de poser

= np^x, c'est-à-dire de supposer l'effet de l'air proportion-
à une certaine puissance de la pression. Seulement la
eur de x ne sera pas constante pour toutes les expé-
ıces. Le calcul prouve, en effet, que partout où l'effet
l'air varie avec la pression, l'exposant de la pression aug-
nte avec celui de la température, diminue avec lui, et
ils reprennent la même valeur en même temps.

PRESSIONS.	EXPOSANT DE L'EXCÈS de température.	EXPOSANT de la pression.
m 0,763	o 1,25	m 0,626
0,433	1,27	0,695
0,215	1,25	0,625
0,015	1,075	0,129
0,006	1,11	0,149
0,0028	1,15	0,225

On reproduit les valeurs de k qui correspondent à chaque pression en prenant log $n = \bar{4},4727$ et adoptant pour p et pour x les valeurs correspondantes contenues dans la première et la troisième colonne de ce tableau.

ιes deux tableaux suivants contiennent les expériences
es dans le cylindre avec le thermomètre argenté et avec
hermomètre vitré. Dans le premier, les vitesses calcu-
ont été déterminées en adoptant pour le rayonnement
s le vide les vitesses du même thermomètre argenté ob-
'ées dans le grand ballon, et en prenant avec les expo-
ɜ ci-dessus log $n = \bar{4},4727$. Dans le second, on a di-
ιué de $\frac{1}{25}$ environ cette valeur de n, et l'on a adopté
$m = \bar{2},825000$.

Vitesses de refroidissem. du thermom. cylindr. argenté, tige argentée, observées dans l'enceinte cylindrique noircie, à 14°,7, corrigées pour la rentrée du mercure froid, mais non pour le changement de masse et pour la variation de capacité calorifique du mercure.

Pressions.	Excès de température.								
	121°,884	107°,184	93°,9	82°,16	60°,4	51°,782	44°,565	37°,345	30°,112
	Vitesses observées.								
m	o	o	o	o	o	o	o	o	o
0,763	0,11761	0,10000	0,08569	0,07249	0,04970	0,04070	0,03375	0,02746	0,02104
0,433	0,09900	0,07660	0,0654	0,05553	0,03771	0,03094	"	"	"
0,215	0,06182	0,05260	0,04519	0,03816	0,02619	0,02181	0,01805	0,01483	0,01149
0,015	0,04637	0,04009	0,03478	"	0,02133	0,01802	"	"	"
0,006	0,04479	0,03859	0,03333	0,02876	0,02035	"	"	"	"
0,0028	0,03599	0,03076	0,02644	0,02292	0,01628	"	"	"	"

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^t - 1) + k t^{\alpha}$. *$\alpha$ et log k ont aux différentes pressions les valeurs suivantes :*

Pression, 0m,763.	Pression, 0m,433.	Press., 0m,215.	Press., 0m,015.	Pression, 0m,006.	Pression, 0m,0028.
Valeur de α, 1,25.	Valeur de α, 1,27.	Val. de α, 1,25.	Val. de α, 1,075	Valeur de α, 1,11.	Valeur de α, 1,15.
log k = $\bar{4}$,3991600	log k = $\bar{4}$,2200000.	log k = $\bar{4}$,0548.	log k = $\bar{4}$,2379.	log k = $\bar{4}$,1416145	log k = $\bar{5}$,8980000.

Pressions.	Excès de température.								
	121°,884	107°,184	93°,9	82°,16	60°,4	51°,782	44°,565	37°,345	30°,112
	Vitesses calculées.								
m	o	o	o	o	o	o	o	o	o
0,763	0,11767	0,10008	0,08529	0,07234	0,04946	0,04081	0,03388	0,02748	0,02116
0,433	0,09013	0,07647	0,06511	0,05518	0,03756	0,03093	"	"	"
0,215	0,06208	0,05274	0,04513	0,03840	0,02631	0,02174	0,01812	0,01481	0,0114[illegible]

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré dans l'enceinte cylindrique noircie, corrigées pour la rentrée du mercure froid, mais non pour le changement de masse et pour la variation de capacité du mercure.

Pressions.	Excès de température.								
	121°,884	107°,184	93°,9	82°,16	60°,4	51°,782	44°,565	37°,345	30°,112
	Vitesses observées.								
m 0,765	0°,21275	0°,17828	0°,15057	0,12664	0°,08471	0°,07003	0°,05761	0°,04703	0°,03597
0,006	0,1436	0,11934	0,09966	0,08318	0,05675	0,04726	0,038798	0,03255	0,025298

Mêmes vitesses calculées avec la formule $ma^{\theta}(a^t - 1) + kt^{\alpha}$.

Sous la pression $0^m,765$, on prend $\alpha = 1,25$ et $\log k = \bar{4},38147$.

Sous la pression $0^m,006$, on prend $\alpha = 1,11$ et $\log k = \bar{4},1416145$.

On adopte toujours $\log m = \bar{2},825$.

Pressions.	Excès de température.								
	121°,884	107°,184	93°,9	82°,16	60°,4	51°,782	44°,565	37°,345	30°,112
	Vitesses calculées.								
m 0,765	0°,2132	0°,1784	0°,1494	0°,1254	0°,08473	0°,069916	0°,05820	0°,04703	0°,03641
0,006	0,1432	0,11925	0,09961	0,08361	0,05677	0,04711	0,0394	0,03221	0,02526

Des expériences faites sous de faibles pressions dans l'enceinte sphérique de 15 centimètres de diamètre, nous ont également amenés à reconnaître la variation des exposants de la formule qui donne l'effet de l'air. Dans la suite de ce Mémoire, page 415, nous citerons un tableau prouvant que, pour représenter les vitesses du thermomètre vitré, observées dans cette enceinte sous la pression $0^m,003$, il faut admettre l'exposant 0,33 au lieu de 0,45.

Si l'on cherche de même à représenter par le calcul les vitesses de refroidissement observées dans ce ballon sous les pressions $0^m,0098$ et $0^m,003$, et inscrites au dernier des tableaux de la première partie de ce Mémoire, page 379, on verra que, pour représenter l'effet de l'air, il faut adopter, dans le premier cas, la formule

$$v = np^{0,29}t^{1,12};$$

dans le second,

$$v = np^{0,34}t^{1,233}.$$

On obtient ainsi, en conservant d'ailleurs

$$\log m = \bar{2},8859526 \qquad \log n = \bar{4},5647500$$

les résultats suivants :

Pressions.	Excès de température.				
	107°,64	99°,289	83°,91	44°,1	32°,0
	Vitesses calculées.				
m	o	o	o	o	o
0,0098	0,1205	0,10765	0,08579	0,038786	"
0,003..........	"	0,10592	0,08412	0,03756	0,02587

Mêmes vitesses observées.

Pressions.	Excès de température.				
	107°,64	99°,289	83°,91	44°,1	32°,0
	Vitesses observées.				
m	o	o	o	o	o
0,0098.........	0,1210	0,10724	0,08596	0,03864	"
0,003..........	"	0,10593	0,08398	0,03754	0,02607

On peut conclure de ce qui précède que l'action refroidissante de l'air dans une enceinte quelconque varie dans toute expérience proportionnellement à une certaine puissance de la force élastique et de l'excès de température; mais que, dans les enceintes de petites dimensions, les exposants de la pression et de la température varient avec la pression, tandis que, lorsque les dimensions de l'enceinte deviennent très-considérables par rapport à celles du thermomètre, les deux exposants tendent vers des limites fixes, 0,45 et 1,233.

TROISIÈME PARTIE.

Influence de l'état de la surface de l'enceinte.

Pour étudier les modifications qu'un changement dans le pouvoir émissif des enceintes peut apporter au refroidisse-

ment, il faut disposer ces dernières de manière qu'il soit possible d'appliquer sur leur surface intérieure une couche d'une substance quelconque. Dans ce but, comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons fait faire nos ballons de deux pièces soudées à l'étain, et que l'on pouvait, par conséquent, séparer ou réunir à volonté. Le mode de jonction par soudure exige, il est vrai, une manipulation un peu longue, mais il assure d'une manière absolue contre les pertes, et c'est pour cela que nous l'avons adopté. Les surfaces n'ont point d'ailleurs été renouvelées un très-grand nombre de fois. L'argent en feuille et le noir de fumée ayant des pouvoirs émissifs et réflecteurs très-différents, nous avons pensé qu'ils étaient de toutes les substances celles qu'il valait mieux employer. Toutefois ce choix n'a pas été exclusif, comme on pourra le voir par la suite.

Nous allons maintenant, sans nous arrêter à des détails qui seraient superflus, exposer l'ensemble des résultats que nous avons déduits de nos expériences et de nos calculs.

Une modification dans l'état de la surface de l'enceinte ne change point la loi suivant laquelle le pouvoir refroidissant d'un gaz varie, en général, avec la pression et avec l'excès de température du thermomètre. De plus, entre $0^m,0028$ et $0^m,006$ dans le grand ballon, entre $0^m,015$ et $0^m,070$ dans le cylindre, ce pouvoir s'est toujours montré indépendant de la pression; seulement nous n'avons plus trouvé que, dans ces enceintes, l'action de l'air sur l'argent fût constamment plus grande que sur le verre.

Quoi qu'il en soit de cette légère différence, on voit que la loi du refroidissement par l'air est indépendante du pouvoir émissif de l'enceinte. En est-il de même pour le rayonnement proprement dit? c'est ce qu'il nous faut maintenant examiner.

Quand un corps se refroidit, la perte qu'il éprouve est la différence entre la chaleur émise et la chaleur absorbée par lui dans le même temps. Si l'enceinte a un pouvoir réflec-

teur nul, la chaleur absorbée provient uniquement de l'émission des parois. Il n'en est plus de même quand cette condition n'est pas remplie. La chaleur, en partie émise, en partie réfléchie, qui revient alors vers le thermomètre, ne serait égale à celle qu'il recevait d'abord que dans le cas de l'équilibre. Il est évident qu'elle est ici plus grande. On peut en dire autant de la chaleur absorbée; et, par conséquent, une diminution de la vitesse de refroidissement paraît devoir accompagner nécessairement un accroissement dans le pouvoir réflecteur de l'enceinte.

L'expérience confirme ces inductions lorsqu'il s'agit d'un thermomètre vitré. Les pertes par rayonnemeut sont réduites, à très-peu près, à moitié; néanmoins la forme de la loi subsiste toujours.

Le premier des deux tableaux suivants renferme les vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré observées dans l'enceinte argentée, à la température 14°,7.

Le second représente les mêmes vitesses calculées en admettant 0,45 pour exposant de la pression, et 1,233 pour exposant de l'excès de température :

$$\log n = \bar{4},5090000 \qquad \log m = \bar{2},5330000$$

En retranchant ce logarithme de *m* de celui qui a servi à calculer les vitesses de refroidissement dans le ballon noirci, on trouve un reste qui ne diffère pas sensiblement du logarithme de 2.

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré, observées dans l'enceinte de 24 centimètres, argentée à la température 19°,7.

Pressions.	Excès de température.						
	116°,757	102°,075	88°,88	77°,163	65°,527	55°,411	46°,739
	Vitesses observées.						
m 0,313......	°0,1252	°0,1046	°0,08719	°0,07259	°0,05923	°0,04818	°0,03926
0,088......	0,09517	0,0797	0,06589	0,05525	0,04461	0,03651	"
0,0215.....	0,07779	0,6419	0,05368	0,04469	0,03583	0,02932	0,023847

Mêmes vitesses calculées avec la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$,

en admettant $\log m = \bar{2},53300$ $\log n = \bar{4},509$.

Pressions.	Excès de température.						
	116°,757	102°,075	88°,88	77°,163	65°,527	55°,411	46°,739
	Vitesses calculées.						
m 0,313......	°0,1251	°0,1044	°0,0869	°0,07262	°0,0591	°0,0480	°0,0390
0,088......	0,09571	0,0795	0,0659	0,05498	0,0447	0,0363	"
0,0215.....	0,07781	0,0644	0,0531	0,0442	0,0359	0,0291	0,0239

L'observation du refroidissement du thermomètre noirci conduit à des résultats semblables ; on voit seulement la valeur de m varier légèrement avec la température. On remarquera aussi que, dans une enceinte argentée, les rayonnements du verre et du noir de fumée deviennent presque identiques.

[Vit]esses de refroidissement du thermomètre cylindrique, revêtu de noir de fumée appliqué [s]ur le verre, observées dans le grand ballon argenté maintenu à 19°,7. Les vitesses [o]nt été corrigées pour la rentrée du mercure.

	Excès de température.						
	116°,757	102°,075	88°,88	77°,163	65°,527	55°,411	46°,739
[Pr]essions.	Vitesses observées.						
m	o	o	o	o	o	o	o
0,313..	0,1252	0,1050	0,08716	0,07348	0,05906	0,04858	0,03949
0,088..	0,09577	0,07999	0,06681	0,05605	0,04528	0,03709	0,03019
0,0205.	0,07713	0,06403	0,05379	0,04451	"	"	"

Mêmes vitesses calculées avec la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

	Excès de température.						
	116°,757	102°,075	88°,88	77°,163	65°,527	55°,411	46°,739
	On prend log $n=\bar{4},5036000$ *et*						
	log $m=\bar{2},53613$	log $m=\bar{2},53809$	log $m=\bar{2},54252$	log $m=\bar{2},54766$	log $m=\bar{2},54242$	log $m=\bar{2},55163$	log $m=\bar{2},55196$
Pressions.	Vitesses calculées.						
m	o	o	o	o	o	o	o
0,313..	0,1248	0,1044	0,08744	0,0733	0,05931	0,04863	0,03955
0,088..	0,09571	0,07973	0,06665	0,05583	0,04503	0,03702	0,03013
0,0205.	0,07753	0,06433	0,05366	0,04492	"	"	"

Au contraire, lorsque le thermomètre est revêtu d'une feuille métallique, il paraît absolument insensible à une variation dans l'état de la surface de l'enceinte.

Les tableaux suivants contiennent la comparaison des temps qu'un thermomètre argenté met à se refroidir dans une même enceinte successivement argentée, noircie ou cuivreuse.

Thermomètre cylindrique argenté.

Intervalle parcouru en traits.	Grand ballon noir.	Grand ballon argenté.
	Pression, 0m,006.	
De 850 à 660..............	30m 32s	30m 30s
De 620 à 560..............	16m 08s	16m 2s
	Pression, 0m,088.	
De 800 à 640..............	14m 10s	14m 6s,5
De 600 à 400..............	49m 18s	49m 18s
	Pression, 0m,216.	
De 770 à 560..............	16m 47s	16m 45s

Thermomètre sphérique argenté, dans le grand ballon noir et argenté.

Intervalle parcouru en traits.	Grand ballon noir.	Grand ballon argenté.
	Pression, 0m,076.	
De 910 à 510..............	55m 45s	55m 44s
	Pression, 0m,314.	
De 720 à 680..............	3m 3s,7	3m 3s,5

Thermomètre cylindrique argenté, dans l'enceinte cylindrique.

Intervalle parcouru en traits.	Enceinte noire.	Enceinte argentée.
	Pression, 0m,764.	
De 820 à 450..............	24m 6s	24m 12s
	Pression, 0m,433.	
De 790 à 650..............	7m 42s	7m 41s,5
	Pression, 0m,0028.	
De 630 à 530..............	22m 15s	22m 26s

Thermomètre argenté dans l'enceinte cylindrique.

Intervalle parcouru en traits.	Enceinte noircie.	Enceinte cuivreuse naturelle.
	Pression, 0m,005.	
De 840 à 650..............	19m 52s	19m 44s
	Pression, 0m,015.	
De 600 à 540..............	10m 37s	10m 36s

Le rayonnement d'un thermomètre couvert d'une feuille métallique est donc, au moins dans un grand nombre de cas, indépendant du pouvoir émissif de l'enceinte dans laquelle il se refroidit. Au contraire, les moindres altérations de ce pouvoir influencent d'une manière très-notable le refroidissement d'une surface vitreuse. Bien des fois, dans le cours de nos expériences, nous avons eu l'occasion de nous en apercevoir : aussi croyons-nous que, pour rendre comparables entre eux les refroidissements de thermomètres vitreux dans des enceintes noircies, il faut soigneusement amener leurs parois à un état identique et constant.

On le peut, sans doute, lorsqu'on opère avec un même thermomètre dans des enceintes de même capacité; mais nous ne voyons pas comment, à l'aide d'appareils différents, on pourrait s'assurer qu'on a obtenu exactement les mêmes états de surface.

On est ainsi conduit à se demander si des observateurs différents, cherchant par la méthode du refroidissement le rapport des pouvoirs émissifs de deux substances, doivent toujours trouver le même résultat. Il y a d'ailleurs, sur l'emploi de cette méthode, quelques autres remarques à faire. Elle suppose que le rapport des pouvoirs émissifs est celui des valeurs de m trouvées pour un même thermomètre revêtu successivement des substances sur lesquelles on opère. Or, cela est vrai sans doute, si le pouvoir réflecteur de l'enceinte est absolument nul. Mais ce qui précède montre qu'on ne peut plus l'admettre quand il a une valeur quelconque différente de zéro. En second lieu, nous avons démontré que tout changement apporté à la part que prend la tige dans le refroidissement se traduit par une modification correspondante dans la valeur de m. Et comment tenir compte de cette influence de la tige? Enfin, la détermination de la valeur de m pour un thermomètre donné n'est pas de celles qui comportent une précision indéfinie; et il est aisé de se convaincre que, quand on a été conduit à

adopter un couple de valeurs de m et de n pour représenter une série d'expériences, on peut leur faire subir de légères altérations correspondantes sans que les vitesses totales cessent d'être représentées avec un accord satisfaisant par la formule

$$V = ma^{\theta}(a^{t} - 1) + np^{0,45}t^{1,233}.$$

Nous avons, dans les tableaux suivants, reproduit les vitesses de refroidissement du thermomètre vitré en adoptant dans l'un (1) :

$$\log n = \bar{4},4758868 \qquad \log m = \bar{2},8367420\,;$$

et dans l'autre :

$$\log n = \bar{4},4950793 \qquad \log m = \bar{2},828000.$$

---

(1) On pourra remarquer que les vitesses inscrites dans le troisième de ces tableaux ont été déterminées en tenant compte de la rentrée du mercure froid et du changement de masse. Outre le but pour lequel nous les avons construits, ces tableaux peuvent donc aussi concourir à prouver un fait déjà établi, « que la forme de la loi qui lie entre elles les vitesses est indépendante des corrections qu'on leur fait subir. »

sses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$.

	Excès de température.			
	90°,9	73°,451	56°,067	40°,185
	On prend log $n=\bar{4}$,4758868 et log $m=\bar{2}$,836742.			
Pressions.	Vitesses calculées.			
2145.......	0,11649	0,08807	0,06274	0,04197
088........	0,10358	0,07815	0,05563	0,03725
0237.......	0,09198	0,06921	0,04924	0,03301

sses calculées en prenant log $n=\bar{4}$,495001 et log $m=\bar{2}$,8280000.

	Excès de température.			
	90°,9	73°,451	56°,067	40°,185
Pressions.	Vitesses calculées.			
2145.......	0,1166	0,08829	0,06291	0,04207
088.......	0,10326	0,07793	0,05548	0,03715
0237.......	0,09114	0,06860	0,04879	0,03271

sses observées corrigées pour la rentrée du mercure et pour le changement de masse.

	Excès de température.			
	90°,9	73°,451	56°,06	40°,185
Pressions.	Vitesses observées.			
2145.......	0,11669	0,08793	0,06309	0,04197
088........	0,1036	0,07798	0,05569	0,03715
0237.......	0,09157	0,06866	0,04892	0,03273

L'accord des vitesses totales observées et calculées n'est donc pas une preuve absolue qu'une valeur de *m*, choisie entre toutes celles qui se présentent naturellement, donne la véritable mesure du rayonnement.

Il est d'ailleurs un autre fait qui ne paraît pas avoir été remarqué jusqu'à ce jour et qui, pourtant, doit être pris en considération dans toute détermination des pouvoirs émissifs. Lorsque, après avoir argenté un thermomètre, on le recouvre de noir de fumée, il se refroidit dans le vide avec une vitesse notablement inférieure à celle qu'il aurait eue si la couche de noir avait été immédiatement appliquée sur le verre. Dans les expériences par lesquelles nous avons constaté cette inégalité, nous avons pris soin de faire atteindre à la couche de noir une épaisseur assez grande, pour qu'en l'augmentant légèrement on ne modifiât plus la vitesse de refroidissement.

Dans ce premier tableau, nous citons les temps que le thermomètre cylindrique, noirci d'abord sur verre, puis sur argent, mettait à descendre du trait 730 au trait 400, sous les pressions $0^m,0053$, $0^m,088$, $0^m,214$.

	$0^m,0053$	$0^m,088$	$0^m,214$
Noir sur verre..........	$28^m\ 8^s$	$22^m\ 47^s$	$20^m\ 25^s$
Noir sur argent.........	$32^m\ 16^s$	$23^m\ 28^s$	$20^m\ 58^s$

Le tableau suivant contient les résultats de comparaisons semblables faites entre les temps que le thermomètre sphérique, noirci successivement sur verre et sur argent, mettait à descendre du trait 1000 au trait 500, sous les pressions $0^m,076$ et $0^m,015$:

	$0^m,015$	$0^m,076$
Thermomètre noirci sur verre.......	$43^m\ 1^s$	$34^m\ 37^s$
Thermomètre noirci sur argent.. ...	44. 26	35. 31

Le fait que ces deux tableaux mettent en évidence a été vérifié par des observations directes faites avec l'appareil de M. Melloni. La source de chaleur était un ballon de verre plein de mercure chauffé par une lampe à alcool; on avait argenté une partie de ce ballon, puis appliqué uniformément sur toute la surface une épaisse couche de noir de fumée. En tournant vers la pile successivement, le côté où le noir était appliqué sur le verre, et celui où il était appliqué sur l'argent, on obtenait, dans le premier cas, des déviations toujours un peu plus fortes que dans le second.

Nous croisions nos expériences pour nous mettre à l'abri des variations accidentelles que pouvait éprouver notre source de chaleur. Enfin, nous les avons répétées un grand nombre de fois sans pouvoir y découvrir de cause d'erreur constante.

Deux premières séries d'expériences ont donné, comme déviations moyennes fixes obtenues :

Avec le verre noirci.	Avec l'argent noirci.
13,9	13,3
19,7	19,1

Quatre autres séries, faites avec un autre appareil, nous ont donné, comme déviations moyennes fixes obtenues :

Avec le verre noirci.	Avec l'argent noirci.
37,50	35,60
38,20	36,40
19,85	19,15
21,60	19,60

Il serait inutile d'insister sur ces observations; il est évident qu'elles jettent une nouvelle incertitude sur la détermination des pouvoirs émissifs. Quoi qu'il en soit, voici, pour le noir de fumée, le verre et l'argent, les rapports des valeurs de *m* déduites d'expériences faites avec nos deux thermomètres dans l'enceinte noircie de 24 centimètres :

Nombres déduits des expériences faites avec le thermomètre cylindrique.			
Les expériences qui ont conduit à ces nombres ont été calculées d'après la méthode de MM. Dulong et Petit.	Thermomètre vitré et thermom. noirci.	Rapport des valeurs de *m* à toute température.	
		0,909	
	Thermomèt. argenté à tige argentée et thermomètre vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 150°	63°
		0,128	0,162
	Thermomètre doré à tige vitrée et thermomètre vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 150°	63°
		0,160	0,195
Les corrections dans les expériences qui ont conduit à ces nombres ont été faites de manière à tenir compte aussi complétement que possible du changement de masse et de capacité du mercure.	Thermomèt. argenté à tige argentée et thermomètre vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 150°	63°
		0,132	0,171
Nombres déduits des expériences faites avec le thermomètre sphérique.			
Les corrections n'ont point ici porté sur la variation de capacité du mercure. On a tenu compte du changement de masse.	Thermomèt. argenté à tige argentée et thermomèt. vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 105°	48°
		0,150	0,1876
Corrections faites en tenant compte du changement de masse et non de la variation de capacité.	Thermomèt. argenté à tige argentée et thermomètre vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 105°	48°
		0,170	0,199
	Thermom. argenté à tige vitrée et thermomètre vitré.	Rapport des valeurs de *m* à 105°	48°
		0,22	0,256

QUATRIÈME PARTIE.

Réchauffement.

Nous ne connaissons sur le réchauffement qu'une seule expérience, qui est due à Rumford. Ce physicien, après avoir observé les refroidissements dans l'air de deux petits vases en laiton, l'un brillant, l'autre partiellement couvert d'une toile fine, les porta l'un et l'autre dans un appartement dont la température était de 17 degrés centigrades. Il observa leur réchauffement de + 6 jusqu'à + 12 degrés. M. Biot (*Physique*, tome IV, page 624) a calculé les deux expériences, et montré que le réchauffement comme le refroidissement se laissent dans une petite étendue représenter par la loi de Newton. Pour des températures également éloignées de la température de l'enceinte, le réchauffement lui parut plus lent que le refroidissement; mais les expériences ayant été exécutées dans des appartements différents, il lui fut impossible d'en tirer aucune conséquence. On ne pouvait évidemment espérer d'arriver à une solution qu'en embrassant une plus grande étendue de l'échelle thermométrique, et opérant sous des pressions différentes et dans des circonstances extérieures plus identiques.

Nous avons constamment expérimenté dans un ballon noirci de 15 centimètres de diamètre, entretenu, par la vapeur d'eau bouillante, à une température constante indiquée par le baromètre. Ce n'est pas sans quelque peine que nous sommes parvenus à maintenir le vide à cette température; la tige du thermomètre, fixée dans le bouchon qui ferme l'appareil, y est soutenue par un frottement toujours assez faible, et, en outre, par des corps gras et par de la cire, qui fondent, avec facilité, à une température peu élevée. Il fallait donc empêcher cette fusion, sans abaisser en aucun point la température de l'enceinte. Pour y parvenir, nous avons terminé le ballon par un long col, dont la

partie supérieure, fermée par le bouchon, était entourée d'eau froide; une capsule, qui se vissait extérieurement, servait à la contenir. Un orifice inférieur permettait de la renouveler fréquemment. Le bas du col était plongé dans la vapeur, et communiquait sa chaleur à un disque circulaire qui, placé à l'intérieur, servait à compléter l'enceinte.

Il nous a malheureusement été impossible d'observer le réchauffement dans une étendue très-grande; le thermomètre était introduit à la température des corps environnants. Il s'échauffait pendant qu'on faisait le vide, et qu'on achevait les autres préparatifs de l'expérience. De plus, pour diminuer l'influence des erreurs possibles sur l'appréciation des températures du thermomètre ou du bain, nous n'avons pas poussé les observations jusqu'à des températures trop voisines de 100 degrés.

Pour ces divers motifs, nos tableaux n'embrassent qu'un intervalle d'environ 40 degrés.

L'examen des vitesses de réchauffement nous a bientôt montré:

1°. Que le pouvoir réchauffant de l'air varie avec la pression et l'excès de température du thermomètre, à très-peu près, suivant la même loi que le pouvoir refroidissant. Sa valeur, dans l'enceinte où nous l'avons observée, peut toujours se représenter par la formule

$$v = np^c t^{1,233};$$

seulement l'exposant de p s'est présenté comme égal à $0^m,40$ dans le cas du verre, et à $0^m,42$ dans celui de l'argent (1).

Ces résultats sont relatifs aux pressions comprises entre $0^m,760$ et $0^m,020$. Quand l'élasticité du gaz tombe au-dessous de cette limite, le pouvoir réchauffant de l'air présente, dans l'enceinte de 15 centimètres dont nous fai-

(1) On aurait pu adopter dans l'un et l'autre cas, sans aucun inconvénient, la valeur moyenne 0,41.

sions usage, des variations semblables à celles que l'on trouve en observant le refroidissement dans cette même enceinte.

En même temps que la valeur de l'exposant de p change, celle de la constante n varie aussi d'une manière appréciable. Nous nous contentons de signaler l'existence de ces différences, sans prétendre en assigner rigoureusement la grandeur. Elles changeraient, sans doute, avec les dimensions des appareils dont on ferait usage; en tout cas il faudrait, pour arriver à une détermination plus certaine, quelques nouvelles expériences faites dans une enceinte de plus grande capacité, et sous des pressions inférieures à celles que nous avons pu conserver dans nos calculs.

2°. La loi suivant laquelle se font, par voie de rayonnement, les échanges de chaleur entre le thermomètre et l'enceinte, peut encore se représenter par la formule

$$V = ma^{\theta}(a^{t} - 1);$$

pourvu qu'on donne à l'excès t le signe convenable, c'est-à-dire pourvu qu'on le prenne négativement. En sorte que, si l'on représente par t la valeur absolue de la différence entre la température de l'enceinte et celle du thermomètre, on aura la vitesse de réchauffement dans le vide

$$V = ma^{\theta}\left(\frac{a^{t} - 1}{a^{t}}\right).$$

Le coefficient m nous a paru, pour le verre, indépendant de la température du thermomètre.

Pour le métal, s'il existe réellement une variation, elle est dans le sens indiqué par les expériences de refroidissement; c'est un léger abaissement quand la température s'élève. Mais l'étendue des observations est trop restreinte pour la mettre nettement en évidence, et cela surtout, parce que les moindres incertitudes sur l'effet de l'air peuvent altérer notablement les variations qu'il s'agit d'apprécier.

En un mot, et avec la même attention à la variation possible du coefficient m, on peut dire que la loi générale du réchauffement et du refroidissement dans le vide est comprise dans la formule

$$V = ma^{T} - ma^{T'}.$$

Pour le refroidissement, T représente la température du thermomètre, T′ celle de l'enceinte ; pour le réchauffement, c'est l'inverse.

Une dernière question se présente : A température absolue égale, le coefficient m reste-t-il le même pour un même thermomètre et une même enceinte, quand on passe du refroidissement au réchauffement?

Nos expériences ne nous autorisent pas à l'affirmer ; elles semblent, au contraire, lui assigner, dans le second cas, une valeur notablement inférieure à celle qu'il a dans le premier.

Les tableaux suivants serviront à légitimer les assertions précédentes.

Ces tableaux sont divisés en deux groupes : l'un est relatif au thermomètre vitré, l'autre au thermomètre doré.

Le premier tableau de chaque groupe renferme les vitesses directement observées.

Le second sert à démontrer la loi du réchauffement par l'air. Il contient les valeurs observées et calculées des différences des actions de ce fluide sous diverses pressions et à une température quelconque.

Le troisième enfin renferme les vitesses totales calculées : il suppose le second et sert à établir la loi du réchauffement dans le vide.

Vitesses de réchauffement du thermomètre cylindrique vitré observées dans le ballon noirci de 15 centimètres de diamètre.

Pressions.	Excès négatif de température (*).				
	58°,24	46°,82	35°,35	23°,9	13°,407
	Vitesses observées.				
m 0,765.....	0°,09005	0°,07291	0°,05484	0°,03638	° "
0,154.....	0,07170	0,05879	0,04503	0,03064	0,01735
0,108.....	0,06905	0,05655	0,04360	0,02969	0,01687
0,003.....	0,06036	0,04979	0,03893	0,02683	0,01562

Différences observées et calculées des actions de l'air sur un même thermomètre.

	Excès négatif de température.			
	58°,24	46°,82	35°,35	23°,9
Différence des vitesses observées sous les pressions 0m,765 et 0m,108......................	0°,0210	0°,01636	0°,01124	0°,00669
Même différence calculée....	0,02086	0,01594	0,01127	0,00696
Différ. des vitesses observées sous les press. 0m,765 et 0m,154.	0°,01835	0°,01412	0°,00984	0°,00574
Même différence calculée.....	0,01819	0,0139	0,00982	0,00606

Vitesses de réchauffement du thermomètre cylindrique vitré calculées avec la formule $ma^{\theta}\dfrac{(a^{t}-1)}{a^{t}} + np^{0,40}t^{1,233}$.

On prend $\log n = \bar{4},4546000$ *et* $\log m = \bar{2},8224600$.

Pressions.	Excès de température.				
	58°,24	46°,82	35°,35	23°,9	13°,407
	Vitesses calculées.				
m 0,765.....	0°,089997	0°,0725	0°,05474	0°,03677	° "
0,154.....	0,07181	0,05863	0,04494	0,03071	0,01729
0,108.....	0,06913	0,05658	0,04347	0,02981	0,016853
0,003 (**).	0,06048	0,04997	0,03880	0,02693	0,01544

(*) Par excès négatif de température, il faut entendre la différence entre la température du thermomètre et celle de l'enceinte.

(**) Dans le calcul des vitesses correspondantes à la pression 0m,003, on a admis 0m,27 pour exposant de la pression.

Vitesses de réchauffement du thermomètre doré, à tige vitrée, obser dans le ballon noirci de 15 centimètres de diamètre.

Pressions.	Excès négatif de température.					
	60°,2	53°,1	45°,2	36°,6	27°,98	19°
	Vitesses observées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,772......	0,05087	0,04402	0,03643	0,02838	0,02045	0,0
0,220......	0,3278	0,02850	0,02375	0,01875	0,01365	0,0
0,085......	0,02443	0,02117	0,01770	0,01404	"	
0,014......	0,01845	0,01619	0,01379	0,01115	0,00837	
0,003......	0,01529	0,01342	0,01156	0,00952	0,00733	.

Différences observées et calculées des actions de l'air sur un même t momètre doré.

	Excès négatif de température.				
	60°,2	53°,1	45°,2	36°,6	27°
Différ. des vitesses observées sous les pressions 0m,772 et 0m,085	o 0,02643	o 0,0228	o 0,0187	o 0,01426	o
Même différ. calculée.	0,02636	0,0225	0,0185	0,01434	
Différ. des vitesses observées sous les pressions 0m,772 et 0m,220	o 0,01809	o 0,01551	o 0,01268	o 0,00963	o 0,0
Même différ. calculée.	0,01788	0,01532	0,01256	0,00968	0,0

Vitesses de réchauffement du thermomètre cylindrique doré, à tige vi

calculées par la formule $ma^{\theta}\frac{(a^{t}-1)}{a^{t}} + np^{0,42}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.					
	60°,2	53°,1	45°,2	36°,6	27°,98	19°
	On prend $\log n = \bar{4},49200$ *et*					
	$\log m = \bar{3},954$	$\log m = \bar{3},953$	$\log m = \bar{3},953$	$\log m = \bar{3},952$	$\log m = \bar{3},932$	$\log m$ $\bar{3},8$
	Vitesses calculées.					
m	o	o	o	o	o	o
0,772......	0,05081	0,04386	0,03631	0,02835	0,02052	0,0
0,220......	0,03293	0,02854	0,02376	0,01867	0,01357	0,0
0,085......	0,02445	0,02128	0,01780	0,01408	"	

Les vitesses sous la pression 0m,014 ont été calculées avec $np^{0,25}t^{1}$ *en conservant la même valeur de n.*

0m,014....	0°,01843	0°,01623	0°,01379	0°,01113	0°,00825	

Nous ferons sur le tableau moyen de chacun des deux oupes précédents une remarque importante, c'est qu'on peut pas espérer y trouver toujours un accord absolu tre les résultats des calculs et ceux de l'observation, parce e des incertitudes presque insignifiantes sur les vitesses tales ont une énorme influence sur les différences. Ainsi, us trouvons dans le tableau relatif au thermomètre vitré s nombres observés 0,00669 et 0,00574 comme correspondants aux nombres calculés 0,00696 et 0,00606.

Pour faire disparaître l'irrégularité qui se présente ici, il uffirait d'admettre sur la seule vitesse observée 0,03638 une rreur s'élevant à peine à la cent-vingtième partie de sa vaeur totale.

Une conséquence importante des lois et des nombres que nous venons de citer, c'est qu'à même distance au-dessus ou au-dessous de la température de l'enceinte, dans laquelle il est placé, un corps se refroidit et se réchauffe avec des vitesses très-différentes. La vitesse de réchauffement est moindre que la vitesse de refroidissement.

Pour le bien faire voir, supposons que la valeur de m reste la même dans les deux cas et soit indépendante de la température; la vitesse de refroidissement dans le vide d'un corps placé au milieu d'une enceinte à température θ a pour valeur

$$V = ma^{\theta}(a^{t} - 1)$$

lorsque sa température est $t + \theta$.

Si cette température est $\theta - t$, sa vitesse de réchauffement sera

$$V' = ma^{\theta}\left(\frac{a^{t} - 1}{a^{t}}\right).$$

Le rapport a^{t} de V à V' est :

Si $t = 5$...... 1,039;
Si $t = 10$..... 1,0797;
Si $t = 500$.... 2,153.

Si le réchauffement a lieu dans l'air, l'action de ce fluide peut modifier la différence; elle n'en est souvent que plus sensible : l'expérience ne laisse pas de doute sur ce point. Il suffit, pour s'en convaincre, de jeter les yeux sur les tableaux suivants où sont comparées les vitesses de réchauffement et de refroidissement du thermomètre vitré, dans une enceinte à 100 degrés, pour des excès variables de température, et sous diverses pressions.

Thermomètre cylindrique vitré.			
REFROIDISSEMENT.		RÉCHAUFFEMENT.	
Enceinte à 100 degrés. Excès, 35°,35.		Enceinte à 100 degrés. Excès, 35°,35.	
Pressions.	Vitesses de refroidissement.	Pressions.	Vitesses de réchauffement.
m 0,003	o 0,049331	m 0,003	o 0,038928
0,154	0,056443	0,0154	0,04503
0,765	0,066658	0,765	0,05484
Excès, 13°,407.		Excès, 13°,407.	
Pressions.	Vitesses de refroidissement.	Pressions.	Vitesses de réchauffement.
m 0,003	o 0,016981	m 0,003	o 0,015619
0,154	0,0191317	0,154	0,017348

Les vitesses de réchauffement qui figurent dans ce tableau ont été observées directement. Les vitesses de refroidissement, au contraire, ont été déduites par le calcul de la formule générale qui représente le refroidissement du thermomètre vitré dans une enceinte noircie. On se rappelle, il est vrai, que cette formule ne donne pas le refroidissement par

sous la pression de 3 millimètres, mais nous nous som-
assurés que, dans ce cas, on peut encore la rendre appli-
e en modifiant l'exposant de la pression; on adopte 0,33
r sa valeur et l'on arrive à des résultats satisfaisants.
es nombres suivants le prouvent :

…sses de refroidissement observées dans le ballon de 15 centimètres, dans l'enceinte à 14°,7.

Pressions.	Excès de température.			
	107°,357	94°,162	60°,70	37°,60
	Vitesses observées.			
…03	0°,11164	0°,09273	0°,05225	0°,02958

Vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,33}t^{1,233}$,
en prenant $\log n = \bar{4},488$ et $\log m = \bar{2},833$.

Pressions.	Excès de température.			
	107°,357	94°,162	60°,70	37°,60
	Vitesses calculées.			
…03	0°,11165	0°,092850	0°,05225	0°,02939

Ainsi donc, deux thermomètres identiques, l'un à 0, l'autre à 200 degrés, placés successivement dans une même enceinte à 100 degrés, s'échauffent et se refroidissent avec des vitesses très-différentes.

Une autre remarque, c'est qu'un thermomètre placé à 0 degré dans une enceinte à 100 degrés met à se réchauffer un temps très-différent de celui qu'il mettrait à se refroidir du même nombre de degrés si on le plaçait à 100 degrés dans l'enceinte à 0 degré. Il est vrai qu'à l'origine les fractions de degré, perdues ou gagnées pendant un même temps infiniment court, sont les mêmes, puisque la formule

$$M(a^{T} - a^{T'}) = V$$

reste la même, au signe près, lorsqu'on y change T en T'; mais l'égalité n'aurait lieu que pendant ce seul instant. On voit facilement, d'après ce qui précède, dans quelles circonstances il faudrait se placer pour pouvoir regarder l'égalité ou l'inégalité de certaines vitesses de réchauffement ou de refroidissement comparées, comme établissant d'une manière sûre l'égalité ou l'inégalité des expressions numériques des pouvoirs émissifs et absorbants (1).

Il faudrait, par exemple, placer un thermomètre à 15 degrés dans une enceinte à 0 degré, observer son refroidissement et déterminer la valeur de sa vitesse à 10 degrés, puis mettre le même thermomètre à — 10 degrés dans l'enceinte à + 10 degrés, observer son réchauffement et déterminer la valeur de sa vitesse correspondant à 0 degré.

En comparant ainsi des vitesses de réchauffement et de refroidissement relatives à des températures absolues peu différentes, on rendra très-faible l'influence des corrections toujours incertaines que l'on est obligé de faire subir aux vitesses.

(1) Ces expressions numériques sont, comme on sait, les valeurs des rapports des pouvoirs émissifs et absorbants de la substance que l'on considère, à ceux du noir de fumée que l'on prend habituellement comme terme de comparaison.

De la forme assignée à la loi du réchauffement résulte l'explication d'une particularité qui se présente dans le calcul des vitesses. La formule d'interpolation employée était toujours la loi de Newton. On représentait la vitesse entre deux excès de température peu différents par une expression de la forme $V = tl\mu$, $l\mu$ étant déterminé dans chaque cas par l'observation, comme on l'a expliqué plus haut. La loi de Newton ne pouvant pas embrasser une grande étendue de l'échelle, on trouve pour chaque excès t des valeurs de $l\mu$ différentes; ces valeurs vont en diminuant constamment avec la température lorsqu'il s'agit de refroidissement; il est facile de le concevoir, car la vitesse étant réellement donnée par la formule

$$ma^\theta(a^t - 1) + np^{0,45}t^{1,233},$$

ou

$$ma^\theta\left(tla + \frac{t^2 la^2}{1.2} + \ldots\right) + np^{0,45}t^{0,233},$$

on pose

$$ma^\theta\left(la + \frac{tla^2}{1.2} + \ldots\right) + np^{0,45}t^{0,233} = l\mu,$$

et, par conséquent, la variable $l\mu$ est d'autant plus petite, que l'excès t est lui-même plus petit.

Lorsque l'on opère de la même manière sur les nombres donnés par l'expérience pour déterminer les vitesses de réchauffement, on trouve que les valeurs de $l\mu$ vont d'abord en augmentant à mesure que l'excès de température diminue, atteignent un maximum et décroissent ensuite; on trouve, de plus, que le maximum de $l\mu$ correspond à des excès de température d'autant plus élevés que la pression est plus forte et le pouvoir émissif plus faible. Tout cela doit être, en effet, d'après la formule citée plus haut; car, si la vitesse est réellement représentée par

$$ma^\theta(1 - a^{-t}) + np^{0,45}t^{1,233},$$

on détermine alors $l\mu$ par l'équation

$$ma^{\theta}\left(\frac{1-a^{-t}}{t}\right)+np^{0,45}t^{0,233}=l\mu.$$

La température à laquelle correspond le maximum de $l\mu$ est donnée par l'équation

$$\frac{1-a^{t}(1+tla)}{t^{1,233}}=\frac{0,233\,np^{0,45}}{ma^{\theta}}.$$

Le second membre augmente quand la pression devient plus forte et le pouvoir émissif plus faible; il en est de même du premier, et par conséquent aussi de la valeur de t; car on s'assure facilement que le premier membre augmente avec t jusqu'à une limite (169 degrés) de beaucoup supérieure à celles dans lesquelles nos expériences ont été nécessairement comprises.

Conclusions générales.

Nous nous étions proposé dans ce Mémoire :

1°. De vérifier la formule générale que MM. Dulong et Petit ont donnée comme représentant le refroidissement d'un corps d'une conductibilité parfaite dans une enceinte de pouvoir émissif absolu, vide ou renfermant un gaz sous une pression quelconque;

2°. De chercher comment cette formule doit être modifiée quand on fait varier les dimensions de l'enceinte ou l'état de sa surface ;

3°. D'étudier expérimentalement le réchauffement dans le vide ou dans l'air.

On voit maintenant à quelles conclusions nous avons été amenés sur chacun de ces points.

Comme nous l'avons déjà dit, la loi de MM. Dulong et Petit représente très-bien le refroidissement d'un thermomètre vitré ou noirci, dans une enceinte noircie de grandes dimensions.

Lorsque la surface du thermomètre devient métallique, le coefficient m, qui en mesure le pouvoir rayonnant, varie avec la température, augmente quand elle baisse. De plus, la grandeur absolue de l'action refroidissante de l'air paraît légèrement accrue.

Lorsqu'on diminue les dimensions de l'enceinte, la loi du refroidissement par l'air se complique et change. Le changement, d'abord sensible sous les faibles pressions, s'étend peu à peu à toutes celles que l'on considère; et l'une des manifestations les plus curieuses de cette altération de la loi consiste en une sorte d'indépendance qui s'établit, dans certaines limites, entre le pouvoir refroidissant de l'air et la pression. Ces limites varient avec les dimensions relatives de l'enceinte et du thermomètre. Du reste, sous chaque pression, le pouvoir refroidissant de l'air paraît toujours varier proportionnellement à une certaine puissance de l'excès de la température du thermomètre sur celle de l'enceinte, mais l'exposant de cette puissance varie avec la pression.

Pour arriver à cette dernière conséquence, nous avons admis ce que d'ailleurs nos expériences rendent probable, que le refroidissement par rayonnement est sensiblement indépendant de la grandeur des enceintes.

Un changement dans le pouvoir émissif de l'enceinte ne change pas la forme de la loi du refroidissement; seulement, à même température, la valeur numérique du coefficient m éprouve, dans certains cas, de grandes altérations, reste invariable dans d'autres; d'où il résulte qu'à même température, le rapport des vitesses de refroidissement dans le vide d'un même thermomètre, revêtu de deux substances différentes, change avec le pouvoir émissif de l'enceinte où on les observe.

La loi du réchauffement d'un thormomètre, dans l'air à une pression quelconque, ou dans le vide, peut toujours se représenter par une formule toute semblable à celle du re-

froidissement, pourvu, bien entendu, que l'on tienne compte du changement de signe que subit alors l'excès de température du thermomètre.

Seulement les grandeurs absolues de la plupart des constantes de la formule changent, pour un même thermomètre, quand on passe du refroidissement au réchauffement.

De cette loi résulte qu'à même distance, au-dessous ou au-dessus de la température d'une enceinte, un même thermomètre se réchauffe ou se refroidit avec des vitesses très-inégales.

Tous ces résultats sont indépendants des incertitudes qui règnent sur la véritable valeur des corrections que l'on doit faire subir aux vitesses directement observées. Ils paraissent l'être également de l'influence souvent très-notable que peut avoir la tige dans le refroidissement d'un thermomètre; et dès lors ils sont applicables au cas du refroidissement ou du réchauffement d'un corps absolument isolé au milieu d'une enceinte vide ou pleine d'air, sous une pression quelconque.

Première Note.

Plusieurs fois, dans le cours de ce Mémoire, nous avons cité des traits du plus gros de nos thermomètres. Nous transcrivons ici une table des températures qui ont correspondu à ces traits pendant la plus grande partie de la durée de nos expériences. Nous y avons joint les valeurs des mêmes températures corrigées de l'influence de la tige, en supposant à 15 degrés le mercure hors du réservoir.

Thermomètre cylindrique.

TRAITS.	TEMPÉRATURE.	TEMPÉRATURE CORRIGÉE.
Trait 850 après corrections pour déplacement du zéro.	168°,368	173°,473
Trait 800................	154,313	158,629
Id. 750...	140,225	143,815
Id. 700...............	126,167	129,10
Id. 690...............	123,351	126,450
Id. 650...............	112,110	114,45
Id. 610...............	100,798	102,71
Id. 590...............	95,149	96,863
Id. 570...............	89,491	91,016
Id. 530...........	78,258	79,439
Id. 500...............	69,833	70,783
Id. 470...............	61,354	62,095
Id. 450...............	55,705	56,366
Id. 420...............	47,231	47,675

Seconde Note.

Les deux couples de tableaux qui vont suivre établissent, comme nous l'avons annoncé dans le texte, page 382, que les vitesses totales de refroidissement de notre thermomètre cylindrique dans l'enceinte de 15 centimètres peuvent toujours être représentées par la formule de MM. Dulong et Petit, au moins sous les pressions un peu fortes. Pour montrer d'ailleurs qu'ici, comme toujours, les résultats sont indépendants du mode de correction suivi pour obtenir les vitesses observées, nous avons déterminé les vitesses du thermomètre doré en tenant compte du changement de masse, et celles du thermomètre vitré sans y avoir égard.

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique vitré, dans l'enceinte de 15 centimètres, maintenue à la température 14°,7, corrigées de la seule rentrée du mercure froid.

Pressions.	Excès de température. 107°,36	94°,16	60°,70	37°,60
	Vitesses observées.			
m 0,765	° 0,1847	° 0,1535	° 0,0883	° 0,0488
0,432	0,1637	0,1379	0,0781	"
0,251	0,1508	0,1242	"	0,0398
0,003	0,1116	0,0927	0,0522	0,02958

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^{t}-1)+np^{0,45}t^{1,233}$, *en prenant* $\log n = \bar{4},488$ *et* $\log m = \bar{2},833$.

Pressions.	Excès de température. 107°,36	94°,16	60°,70	37°,60
	Vitesses calculées.			
m 0,765	° 0,1832	° 0,1538	° 0,0877	° 0,0490
0,432	0,1637	0,1373	0,0780	"
0,251	0,1494	0,1249	"	0,0398

Vitesses à 0m,003 *calculées avec l'exposant* 0,33.

Pressions.				
m 0,003	° 0,1116	° 0,09285	° 0,0522	° 0,0294

Vitesses de refroidissement du thermomètre cylindrique doré, dans l'enceinte de 15 centimètres maintenue à la température 14°,7, corrigées pour la rentrée du mercure et le changement de masse.

Pressions.	Excès de température.				
	147°,19	130°,88	116°,08	99°,9	75°,17
	Vitesses observées.				
m 0,756.....	o 0,1551	o 0,1337	o 0,11631	o 0,09621	o 0,06847
0,217.....	"	0,08582	"	0,06091	"
0,089.....	0,07392	0,0640	0,05514	0,04539	0,03239
0,006.....	0,04771	0,04141	0,03583	0,02981	"

Mêmes vitesses calculées par la formule $ma^{\theta}(a^t - 1) + np^{0,45}t^{1,233}$.

Pressions.	Excès de température.				
	147°,19	130°,88	116°,08	99°,9	75°,17
	On prend $\log n = \bar{4},5014994$ *et*				
	$\log m = \bar{2},00029$	$\log m = \bar{2},02231$	$\log m = \bar{2},03892$	$\log m = \bar{2},04823$	$\log m = \bar{2},08203$
	Vitesses calculées.				
m 0,756.....	o 0,1552	o 0,1344	o 0,1159	o 0,0962	o 0,0681
0,217.....	"	0,08553	"	0,06116	"
0,089.....	0,07377	0,06392	0,05514	0,04565	0,03252
0,006.....	0,03875	0,03362	0,0290	0,02392	"

Les vitesses calculées pour la pression 0m,006 *avec l'exposant* 0,45 *ne s'accordent pas avec les vitesses observées; l'accord reparaît si l'on adopte pour exposant* 0,35 *ou* 0,36.

o 0,006.....	o 0,04759	o 0,04127	o 0,0356	o 0,02941	"

MÉMOIRE SUR UN NOUVEAU MODE DE DOSAGE DU CUIVRE;

PAR M. J. PELOUZE.

L'or et l'argent sont, jusqu'à présent, les seuls métaux dont la détermination puisse être faite par des procédés tout à la fois rapides et exacts. Les méthodes, d'ailleurs très-diverses, appliquées au dosage des autres métaux, sont assurément fort bonnes dans la plupart des cas, mais elles sont sujettes à divers inconvénients, dont les principaux consistent surtout dans la longueur des opérations et la délicatesse des méthodes sur lesquelles leur appréciation est fondée. Il résulte de cet état de choses une lacune dans l'histoire des alliages les plus importants.

Les transactions dont les métaux sont l'objet, exigent de l'analyse un résultat qui puisse être obtenu avec une grande rapidité. C'est, pour le commerce et l'industrie, une condition en quelque sorte indispensable. La question de temps domine souvent toutes les autres, et telle analyse qui serait très-utile si elle pouvait être faite rapidement, perd son intérêt si le résultat doit être ajourné. Ce que je dis de la trop longue durée d'une opération analytique ne s'applique pas seulement au commerce et aux exploitations métallurgiques; il est facile de prévoir que la même observation s'adresse aux établissements quelconques dans lesquels on opère sur des fontes considérables et fréquemment répétées.

Je choisirai des exemples de la vérité de cette assertion dans les opérations des hôtels des monnaies et des fonderies de canons. Le premier de ces exemples sera d'autant mieux choisi que la question de la refonte des sous et de la fabrication des monnaies décimales en cuivre ou en bronze est actuellement agitée.

Les médailles de bronze doivent être au titre légal de 950 de cuivre, et la loi accorde une tolérance de 20 millièmes; elles renferment de l'étain et une très-petite quan-

tité de zinc. Elles ne sont pas analysées; on se borne à constater qu'elles contiennent du cuivre et de l'étain, puis on les essaye sur une pierre de touche, en prenant pour terme de comparaison des alliages mathématiques au titre même imposé par les règlements monétaires. La comparaison des traces laissées sur la pierre de touche donne le titre des médailles. Mais ce mode d'opérer est loin d'être exact, car il suffit d'une différence dans la nature et la proportion des métaux autres que le cuivre, pour que toute comparaison avec la touche normale cesse de pouvoir être faite.

En ce qui concerne l'alliage des bouches à feu, on peut signaler des inconvénients du même ordre. Comme pour les monnaies et les médailles, il est, sinon impossible, au moins très-difficile de multiplier des analyses dont les résultats seraient pourtant du plus haut intérêt. Aussi les liquations qui ont lieu pendant le refroidissement des canons, et qui sont considérables, surtout pour les pièces de gros calibre dont le refroidissement est plus lent, ces liquations n'ont-elles pas été examinées avec tout le soin que réclame un objet aussi important.

Les cuivres qui servent aux alliages sont loin d'être toujours purs, et il en résulte des variations fréquentes dans la composition du bronze des canons.

Il suffira des observations qui précèdent pour montrer combien pourrait être utile un procédé qui joindrait une grande précision à une exécution rapide. Un tel procédé permettrait, entre autres choses, d'assimiler, quant au titre, les médailles et les monnaies de cuivre ou de bronze à celles d'or et d'argent, et ajouterait nécessairement une difficulté de plus à l'altération des monnaies. D'un autre côté, il deviendrait beaucoup plus facile dans les fonderies de canons du Gouvernement d'essayer les alliages, alors même qu'ils sont en pleine fusion, et d'ajouter sur-le-champ à la masse des proportions de cuivre ou d'étain, telles qu'il les faudrait pour constituer l'alliage que l'expérience indi-

querait comme le meilleur pour la confection des bouches à feu de tel ou tel calibre.

Placé, comme essayeur des monnaies, dans une position où je puis apprécier chaque jour l'extrême importance, l'exactitude et la rapidité de la méthode d'analyse des alliages d'argent dont on doit la découverte à M. Gay-Lussac; connaissant d'ailleurs tous les avantages que les arts ont retirés des liqueurs normales si souvent introduites dans les ateliers par ce célèbre chimiste, j'ai cherché à doser le cuivre par des procédés plus ou moins semblables à ceux de la *voie humide*, persuadé qu'après l'or et l'argent, il n'y a pas de métal dont la détermination soit plus importante, car il entre dans la plupart des alliages les plus employés.

Je suis parvenu à ce résultat de plusieurs manières différentes, fondées principalement sur les phénomènes de précipitation et de décoloration simultanées.

Les chimistes ont pu apprécier l'habileté avec laquelle M. Barreswil a su employer la dissolution de cuivre dans l'acide tartrique et la potasse pour résoudre une question très-importante et très-difficile d'analyse organique, celle du dosage des sucres. J'avais d'abord espéré qu'en modifiant le sucre de canne par les acides, je pourrais en faire des liqueurs titrées avec lesquelles je chercherais à apprécier les proportions de cuivre renfermées dans un alliage, en traitant celui-ci successivement par l'acide nitrique, l'acide tartrique et la potasse; mais, après de longues recherches, j'ai dû abandonner ce procédé : les approximations, quelquefois très-satisfaisantes, s'écartaient cependant souvent de 3, 4 et 5 centièmes des proportions réelles de cuivre, sans que j'en pusse connaître la cause. Toutefois, en substituant au sucre modifié par les acides une dissolution titrée de protochlorure d'étain, je suis parvenu à des résultats beaucoup plus exacts.

Voici en quoi consiste cette seconde méthode :

Je dissous un poids donné de cuivre, 1 gramme par

exemple, dans de l'acide nitrique; j'ajoute successivement à la liqueur des dissolutions d'acide tartrique et de potasse caustique; j'obtiens de la sorte une dissolution d'un bleu très-intense, dans laquelle je verse, pendant qu'elle est bouillante, une dissolution étendue de protochlorure d'étain. Le protoxyde d'étain, éliminé par l'alcali, absorbe la moitié de l'oxygène de l'oxyde de cuivre, et précipite ce métal à l'état de protoxyde insoluble. La décoloration de la liqueur devient l'indice de la fin de l'expérience.

L'étain, le zinc, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, qui peuvent se trouver dans les alliages de cuivre, n'altèrent point la réaction précédente. Ils forment des oxydes ou des acides qui restent en dissolution dans la potasse, de telle sorte que, s'il a fallu, pour précipiter 1 gramme de cuivre pur, 30 centimètres cubes de dissolution normale d'étain, un pareil nombre de divisions de la burette représentera un poids semblable de cuivre dans ces divers alliages (1).

L'autre procédé, celui auquel je m'arrête, est fondé, comme je l'ai dit, sur le même principe; mais la dissolution du cuivre a lieu au sein de l'ammoniaque, qui en exalte beaucoup plus la couleur que l'acide tartrique et la potasse. Au protochlorure d'étain je substitue les monosulfures alcalins, et particulièrement celui de sodium (hydrosulfate de soude cristallisé et incolore) qu'on trouve dans le commerce. Voici comment on opère :

On dissout 1 gramme de cuivre bien pur dans 7 à 8 centimètres cubes d'acide nitrique du commerce, on étend la dissolution d'un peu d'eau, et l'on y verse un excès d'ammoniaque (20 à 25 centimètres cubes). On a de la sorte une dissolution d'un bleu très-intense.

D'un autre côté, on dissout dans l'eau du sulfure de sodium (cette dissolution peut varier de titre sans aucun inconvénient; on en mettra, par exemple, 110 grammes

(1) Je me propose de revenir avec plus de détail sur ce procédé et de voir s'il est applicable dans le cas où le cuivre est allié au cobalt ou au nickel.

dans 1 litre d'eau distillée), on l'introduit dans une burette graduée et divisée en dixièmes de centimètres cubes, on porte la liqueur ammoniacale à l'ébullition, et l'on y ajoute peu à peu la liqueur sulfureuse. Nous supposerons qu'il en ait fallu 31 centimètres cubes pour décolorer 1 gramme de cuivre, et nous aurons ainsi une liqueur normale d'un titre connu.

On dissout ensuite, dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, un poids connu, par exemple 1gr,100 de l'alliage qu'il s'agit d'analyser; on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, on la porte à l'ébullition, et l'on y verse, jusqu'à décoloration, la liqueur précédemment titrée de sulfure de sodium, en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'ammoniaque étendue, afin de remplacer celle qui s'évapore. L'affaiblissement de la teinte bleue indique facilement à l'opérateur que la fin de l'expérience est plus ou moins prochaine, et il a soin de verser goutte à goutte les dernières portions de sulfure.

Quand il juge que l'opération est finie, il lit sur la burette le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour la décoloration. S'il lui en a fallu 31, c'est qu'il y a dans 1gr,100 de l'alliage 1 gramme de cuivre; s'il en a employé 24,8 en divisant ce nombre par 31 et le quotient par 1,100, on a $\frac{727}{1000}$ pour le titre de l'alliage, etc. (1).

Ce mode d'opérer suffit dans la plupart des cas, il ne comporte pas une erreur de plus de 5 à 6 millièmes; mais on arrive à une exactitude beaucoup plus grande encore, en achevant la décoloration de la liqueur bleue avec une dis-

---

(1) La liqueur ammoniacale de laquelle on vient de précipiter le cuivre ne reste incolore que peu de temps; elle bleuit peu à peu, parce que le sulfure de cuivre absorbe de l'oxygène et se transforme en sulfate. Pour éviter cette oxydation et la coloration qui en est la suite, il faut détacher avec un filet d'eau ammoniacale les faibles quantités de précipité qui adhèrent à la paroi du matras, au-dessus de la couche de liquide. Le sulfure se rassemble tout entier au fond du vase, et, séparé de l'air par le liquide qui le surnage, il ne s'oxyde qu'avec une extrême lenteur.

solution très-faible de sulfure, avec une liqueur renfermant, par exemple, par centimètre cube la quantité de sulfure nécessaire pour précipiter 2 milligrammes de cuivre. A cet égard, j'ai suivi les instructions recommandées par M. Gay-Lussac pour l'analyse des alliages d'argent par la voie humide, et je dois déclarer que j'ai beaucoup emprunté à mon illustre maître.

Il fallait s'assurer que la présence des métaux qu'on trouve ordinairement alliés au cuivre n'apporte aucune perturbation dans le dosage de celui-ci. A cet égard, j'ai fait des expériences nombreuses qui m'ont conduit aux résultats les plus satisfaisants.

J'ai ajouté à des poids connus de cuivre bien pur des proportions variables d'étain, de zinc, de cadmium, de plomb, d'antimoine, de fer, d'arsenic, de bismuth, et j'ai constamment retrouvé les quantités de cuivre pesées, à 2 ou 3 millièmes près. J'ai prié un grand nombre de chimistes de répéter ces expériences sur des quantités de cuivre très-diverses mêlées aux métaux précédents et dont les poids leur étaient inconnus, et toujours ils ont accusé à quelques millièmes près les proportions du cuivre.

Des élèves mêmes, exercés depuis à peine quelques mois aux manipulations chimiques, ont fait des analyses également exactes. Je cite cette circonstance pour montrer que le nouveau procédé passera facilement dans la pratique. Je la cite aussi parce que je crois très-instructive et très-bonne cette manière de procéder avec des corps purs dont la proportion est inconnue de la personne qui opère.

Il m'aurait suffi des expériences dont je viens de parler pour juger de l'exactitude de mon procédé; mais j'ai trouvé un second moyen de démontrer que les métaux cités précédemment ne sont pas atteints par le sulfure de sodium tant qu'il reste une trace de cuivre à précipiter. En effet, quand on met en contact avec une dissolution de nitrate de cuivre ammoniacal les sulfures de zinc, de cadmium, d'étain, de plomb, de bismuth et d'antimoine, ils la décolorent, les

uns à froid, les autres à chaud, et cela prouve d'une ma-nière évidente que ces sulfures ne peuvent se produire ni exister, si ce n'est peut-être, pour un instant, en présence de la dissolution de cuivre. Leur formation postérieure à cette décoloration est sans nulle influence sur le résultat de l'analyse, puisqu'on juge de la fin de celle-ci par la décoloration des liqueurs, sans avoir égard aux précipités qui peuvent se former ultérieurement. Si l'on veut y prêter quelque attention, ce ne peut être que dans le but d'obtenir quelques renseignements sur la nature des métaux qui accompagnent le cuivre. C'est ainsi que, si l'alliage est formé de cuivre, de plomb, d'étain et de zinc, on reconnaîtra facilement la présence du zinc par le précipité blanc qui succède au précipité noir de sulfure de cuivre, le plomb et l'étain étant précipités tout d'abord par l'ammoniaque même. Il y a plus; j'espère parvenir à doser le zinc lui-même par le volume de la dissolution de sulfure qu'il faudra employer pour précipiter ce métal à compter du moment de la décoloration du cuivre.

Le cadmium, comme le zinc, commence à se précipiter de la manière la plus nette aussitôt après le cuivre. Au moment même où l'on observe que la liqueur vient d'être décolorée, si l'on continue l'addition du sulfure, on voit se former un beau précipité jaune pur de sulfure de cadmium.

J'ai cité un nombre considérable de métaux dont la présence n'empêche pas l'exécution du nouveau procédé, et ce sont heureusement ceux qui se rencontrent le plus souvent dans les cuivres impurs du commerce, ou dans les alliages ou les minerais de cuivre. Il est évident que le cobalt et le nickel, produisant des oxydes solubles dans l'ammoniaque qu'ils colorent, empêcheraient le nouveau procédé d'être applicable : quant à l'argent, sa présence n'est pas un obstacle à l'emploi du procédé; seulement, après avoir dissous l'alliage dans l'acide nitrique, il faut précipiter l'argent par un excès d'acide chlorhydrique et laver le chlorure sur un filtre. La liqueur et les eaux de lavage sont employées

le dosage du cuivre. En dosant l'argent par la voie ide, et le cuivre par le nouveau procédé, on retrouve lement, à 2 ou 3 millièmes près, les proportions des x métaux.

L'étain, que l'on rencontre souvent dans les alliages de vre, se trouve, dans le nitrate de cuivre ammoniacal, à t d'acide stannique. Cet acide se maintient pendant gtemps en suspension, et il arrive quelquefois qu'il re- t une faible proportion de sulfure de cuivre qui le colore. ns tous les cas, il s'oppose à la transparence de la liqueur, il est difficile de juger de la fin de la décoloration. J'ai uvé un moyen certain d'obvier à cet inconvénient; j'a- is remarqué, en opérant sur des alliages de cuivre, d'é- in et de plomb, que ce dernier métal, lorsqu'on le pré- pitait à l'état d'oxyde par l'ammoniaque, entraînait avec i l'acide stannique avec lequel sans doute il se combine, et que les liqueurs s'éclaircissaient dès lors avec une grande régularité. J'ai profité de cette remarque, sans laquelle les deux ou trois derniers centièmes de cuivre auraient été difficilement appréciés, et j'ajoute à tous les essais d'alliages de cuivre et d'étain ou d'antimoine une dissolution de nitrate de plomb préparée d'avance. Il suffit, pour l'éclaircissement de toutes les liqueurs, d'ajouter 1 centimètre cube de dissolution renfermant 1 décigramme de plomb.

Une autre observation que j'ai faite rectifie une erreur propagée dans tous les Traités de chimie. On croyait que le précipité, préparé en versant un sulfure soluble dans une dissolution chaude d'un sel de cuivre, était un bisulfure; mais c'est une combinaison de sulfure et d'oxyde de cuivre, un oxysulfure formé de 5 équivalents de sulfure et 1 équivalent d'oxyde. J'ai été conduit à l'examiner, en remarquant qu'il faut beaucoup plus de sulfure de sodium à la température ordinaire qu'au point d'ébullition des liqueurs pour précipiter le même poids de nitrate de cuivre ammoniacal, et qu'une dissolution de cuivre se décolore en la

faisant bouillir avec le précipité de bisulfure qu'elle surnage; ce qui s'explique par la combinaison du sulfure avec de l'oxyde de cuivre.

Indépendamment de l'analyse que j'ai faite de cette nouvelle combinaison, j'ai remarqué que du bisulfure de cuivre bien lavé, bouilli avec du sulfate de cuivre, enlève l'oxyde à ce sel, et ne laisse plus dans l'eau que de l'acide sulfurique libre et pur.

On a vu quel parti il m'a été possible de tirer de la propriété que présente l'ammoniaque, de rehausser, avec une si grande intensité, la couleur bleue des sels de cuivre; on sait que cette réaction est une des plus caractéristiques pour le cuivre : mais j'ai trouvé, dans l'emploi de l'ammoniaque, une propriété beaucoup plus importante encore, et sans laquelle il eût peut-être été impossible de doser le cuivre avec des liqueurs titrées de sulfure alcalin; c'est qu'elle empêche les sels de cuivre d'être précipités par les hyposulfites. On sait que ces derniers sels se rencontrent presque toujours dans les sulfures alcalins, et qu'ils se produisent d'ailleurs par le contact de l'air avec ces sortes de sulfures. Or, ils y existent ou ils s'y forment dans des proportions inconnues, et susceptibles d'ailleurs de changer à chaque instant, et l'on sait qu'ils décomposent les sels de cuivre, neutres ou acides, en produisant un précipité de sulfure de cuivre; mais l'ammoniaque s'oppose à cette décomposition; non-seulement elle empêche les hyposulfites d'altérer les dissolutions de cuivre, mais elle présente la même propriété relativement aux sulfites et aux sulfhyposulfates. Lorsque enfin elle est en proportions convenables, elle empêche également la précipitation des mêmes sels par les carbonates et par les oxydes alcalins. Ces circonstances sont d'autant plus importantes, que tous ces corps se rencontrent, ou peuvent se rencontrer souvent dans les sulfures solubles.

Le titre d'une dissolution de sulfure de sodium s'affaiblit par le contact de l'air; mais cette altération est fort lente,

et il est même inutile de changer la liqueur tant qu'il en reste dans le flacon où l'on en a préparé une provision. La seule précaution à employer, et elle s'applique d'ailleurs à toutes les dissolutions normales, consiste, toutes les fois qu'on a à faire des essais de cuivre, à déterminer le titre actuel du sulfure avec un poids connu de cuivre bien pur. On trouve facilement, dans le commerce, des plaques d'un tel cuivre obtenu par la galvanoplastie, et qui sont destinées à des épreuves daguerriennes.

Dans un Mémoire que j'aurai bientôt l'honneur de présenter à l'Académie, je me propose de développer davantage la nouvelle méthode de dosage du cuivre que je viens de faire connaître; j'indiquerai les applications très-diverses dont elle me paraît susceptible; j'y joindrai le tableau de la composition d'un grand nombre de monnaies et de médailles fabriquées en France. Déjà je suis en mesure d'affirmer que cette méthode, appliquée à l'analyse des minerais de cuivre, donne des résultats de la plus grande exactitude. Son exécution est d'ailleurs si simple et si rapide, que je ne doute pas que bientôt on dosera le cuivre sur les lieux mêmes d'exploitation de ce métal. Si je ne m'abuse, ce nouveau mode d'essai du cuivre rendra des services réels à l'administration des Monnaies, aux fonderies du Gouvernement et aux usines.

J'ajouterai encore un mot en terminant. Deux jeunes chimistes qui travaillent à mon laboratoire ont entrepris de doser le fer et le plomb avec des liqueurs normales; leurs travaux sont déjà assez avancés pour faire espérer une solution satisfaisante.

J'ai dit que le zinc pourra sans doute être dosé par des dissolutions titrées de sulfure de sodium. Si ces espérances se réalisent, il faudra ajouter, à l'or, à l'argent, et maintenant au cuivre, le dosage exact, rapide, et en quelque sorte industriel, du zinc, du plomb et du fer.

DE L'AIMANTATION

Produite par les courants électriques momentanés;

PAR M. MARIANINI.

(Extrait du Mémoire publié à Modène au mois de juin 1840.)

Traduit de l'italien par M. USIGLIO.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Sur les aptitudes variables que le fer et d'autres substances offrent à s'aimanter par les courants instantanés.

Mes travaux sur les analogies entre l'aimantation et l'induction des courants électriques m'ont fait connaître que le fer, lorsqu'il a été aimanté une première fois, a, pour s'aimanter une seconde fois, une aptitude différente de celle qu'il avait d'abord. Ce fait m'a semblé de nature à pouvoir expliquer beaucoup d'anomalies qu'on observe dans plusieurs expériences magnétiques, et je crus convenable d'en faire le sujet du Mémoire dont je donne ici l'extrait. Je commencerai d'abord par décrire une expérience qui prouve que le fer, aimanté dans une direction donnée, a, pour s'aimanter de nouveau dans le même sens, une aptitude plus grande que celle qu'il avait avant d'avoir jamais été aimanté.

Je pris un fil de fer long de 85 millimètres et pesant $1^{gr},2$ (2), et ne donnant aucun signe sensible d'aimantation.

---

(1) Voyez le premier Mémoire, tome XIII, page 237.

(2) Dans cette expérience comme dans toutes celles qui suivent, on suppose que le fer est placé de manière à avoir une extrémité constante tournée à l'ouest; et les degrés marqués avec le signe + sont des degrés de déviation occidentale : ce qui indique que l'extrémité ouest du fer a le pôle sud. Le signe —, placé à côté des degrés de déviation, indique une aimantation contraire.

Je le mis dans l'hélice du magnétomètre, et je déchargeai sur cette hélice une petite bouteille de Leyde ayant 1 décimètre carré de surface armée, chargée à une tension de 10 degrés, et disposée de manière à ce que le courant entrât dans l'hélice par la partie occidentale. Le fer s'aimanta avec son pôle sud à l'extrémité occidentale, et fit dévier l'aiguille de l'instrument de + 7 degrés. Après cela, je déchargeai cinq fois de suite la bouteille sur l'hélice : les deux premières fois, la bouteille était chargée à une tension de 22 degrés, la troisième fois à 25, la quatrième à 18, la cinquième à 16. L'aimantation alla croissant, et l'aiguille marcha de + 7 à + 31 degrés.

Je déchargeai ensuite, en sens contraire, la bouteille chargée à 20 degrés, et l'aiguille recula de + 31 à + 2 degrés. Deux autres petites décharges la ramenèrent à 0 degré.

Cela fait, je chargeai la bouteille à 10 degrés et je la déchargeai dans les mêmes conditions que la première fois, c'est-à-dire de manière à ce que le courant entrât par la partie occidentale. L'aiguille se porta à + 12 degrés.

Ayant ainsi augmenté de nouveau la force magnétique de ce fer jusqu'à ce que l'aiguille déviât de + 41 degrés, je la ramenai à 0 degré par des décharges contraires, puis j'aimantai de nouveau le fer dans le premier sens avec la bouteille chargée à 10 degrés, et l'aiguille du magnétomètre se porta à + 15 degrés.

J'obtins des résultats analogues d'une série d'autres expériences semblables, dans lesquelles je fis varier la direction du courant, la tension de la bouteille et sa capacité. Je puis en conclure que, lorsqu'on fait agir sur un barreau de fer des courants instantanés dirigés de manière à ce que l'aimantation ait lieu toujours dans un même sens, le fer acquiert, pour s'aimanter dans ce sens-là, une aptitude plus grande que celle qu'il avait d'abord; de sorte qu'un courant donné fait acquérir au fer une intensité magnétique plus grande que celle qu'il lui communiquait d'abord, et que,

pour ramener le fer déjà aimanté au même degré d'aimantation, il faut un courant plus faible que celui employé dans le principe.

Un autre effet de l'aimantation répétée du fer dans un sens donné est la diminution de son aptitude à s'aimanter en sens contraire. En effet, un barreau de fer, semblable à celui de l'expérience précédente, fut placé dans l'hélice du magnétomètre, sur laquelle je déchargeai une bouteille à 10 degrés de tension, en dirigeant le courant de l'est à l'ouest. Le fer s'aimanta de manière à faire dévier l'aiguille de l'instrument de — 8 degrés. Après cela, je déchargeai cinq fois, en sens contraire, la bouteille chargée à de hautes tensions, de manière à faire dévier l'aiguille de + 35 degrés. Puis, après avoir détruit, au moyen de courants contraires, cette polarité du fer, je déchargeai sur l'hélice la bouteille chargée de nouveau à 10 degrés, en dirigeant le courant de l'est à l'ouest; mais cette fois l'aiguille ne dévia que de — 3 degrés.

En résumé, nous pouvons dire qu'un barreau de fer, aimanté à plusieurs reprises dans un sens, subit une modification d'après laquelle, lorsque l'aimantation est détruite, il acquiert une aptitude plus grande à être aimanté dans ce même sens, et une aptitude moindre à subir l'aimantation contraire.

Toutes les fois que, par les moyens que nous venons d'indiquer, on est parvenu à accroître l'aptitude du fer à s'aimanter dans un sens, et à diminuer celle à s'aimanter dans le sens contraire, on peut augmenter cette dernière aptitude en agissant avec des courants contraires à ceux employés d'abord; mais alors on voit diminuer la première aptitude. On peut ainsi, à volonté, donner alternativement au fer ces différents états.

Après avoir fait agir sur un barreau de fer sept décharges à de hautes tensions, dirigées toutes dans l'hélice d'orient en occident, je ramenai l'aiguille à 0 degré en détruisant la

polarité acquise. Ensuite je fis passer un courant à 10 degrés de tension, et l'aiguille dévia de — 12 degrés; mais ramenée à 0 degré et traitée par un courant égal et contraire, l'aiguille s'arrêta à + 40. Ayant ainsi continué pendant plusieurs heures à aimanter ce fer tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, je le vis toujours acquérir l'aptitude à s'aimanter dans un sens, aux dépens de l'aptitude qu'il possédait à s'aimanter en sens contraire.

Ces variations d'aptitude pour l'aimantation peuvent être observées dans le fer, lors même que l'on opère avec des décharges égales ou inférieures à celles employées pour découvrir son aptitude première, et quand même on ne les fait agir qu'une seule fois.

Je mis dans l'hélice un barreau de fer de la dimension ordinaire, je déchargeai la bouteille à 10 degrés de tension, et l'aiguille du magnétomètre marqua + 11 degrés. Je détruisis cette polarité au moyen de courants contraires, puis je déchargeai de nouveau la bouteille à 10 degrés, en dirigeant le courant dans le premier sens, et l'aimantation du fer fut un peu plus forte, puisque l'aimantation marqua + 12° 15'.

D'autres expériences semblables me prouvèrent qu'une seule aimantation, opérée par un courant de médiocre tension, comme dans l'expérience que je viens de décrire, suffit pour diminuer dans le fer l'aptitude à s'aimanter dans l'autre sens.

Au moyen de la décharge ordinaire de la petite bouteille à 10 degrés de tension, un petit barreau de fer s'aimanta assez fortement pour faire dévier l'aiguille de + 8° 30'. J'enlevai la polarité du fer, puis je déchargeai sur l'hélice, trois fois de suite et toujours dans le même sens, cette même bouteille à 6 degrés de tension et trois autres fois à 7 degrés. Ces décharges firent dévier l'aiguille de + 10 degrés. Je ramenai le fer à 0 degré par la méthode ordinaire,

je déchargeai ensuite la bouteille à 10 degrés de tension, et l'aiguille cette fois se porta à $+ 10^{\circ} 30'$.

Nous voyons donc que les courants, même très-faibles peuvent changer l'aptitude qu'a le fer d'être aimanté par un courant plus fort.

J'ai vu aussi que, même lorsqu'on détruit à chaque fois dans le fer la polarité acquise par les décharges répétées, le phénomène dont nous nous occupons ne manque jamais de se manifester, et, de plus, j'ai constaté que si un barreau de fer dont l'aptitude pour l'aimantation a été modifiée, est partagé en deux ou plusieurs morceaux, tous ces fragments se trouvent modifiés dans le même sens que le barreau entier.

Nous pouvons donc avoir des barreaux de fer qui, eu égard à leurs propriétés magnétiques, pourraient être considérés comme semblables entre eux, puisqu'ils sont tous privés de polarité, et qui cependant peuvent être très-différents par leurs aptitudes à acquérir cette polarité. Nous appellerons, par conséquent, *aimantabilité primitive* l'aptitude qu'a le fer à être aimanté par un courant donné, lorsqu'il n'a jamais été aimanté ou qu'il l'a été dans les deux sens avec une égale intensité; et nous appellerons *aimantabilité secondaire* l'aptitude qu'a le fer à être aimanté avec plus de facilité par un courant donné dans le sens dans lequel il a déjà été aimanté, ou bien avec moins de facilité dans le sens contraire à cette première aimantation.

En supposant constant l'état physique et chimique du fer, cette *aimantabilité primitive* sera toujours la même. L'*aimantabilité secondaire* suivra toutes les variations que l'on peut obtenir en faisant prévaloir, avec des intensités différentes, l'action d'un courant dans un sens, sur l'action du courant en sens inverse.

J'ai constaté aussi, par plusieurs expériences, que l'augmentation d'aimantabilité secondaire dans le sens dans le-

quel le fer a été aimanté est égale à la diminution qui en résulte dans le sens opposé; d'où il suit qu'en prenant la moitié de la somme des deux déviations magnétiques qui représentent l'aptitude secondaire qu'un barreau de fer a dans les deux sens, on a exactement la déviation qui représente l'aimantabilité primitive.

Et ici je crois nécessaire de faire observer que, lorsqu'on veut, par des décharges, détruire la polarité du fer, il est bon que ces décharges ne puissent pas faire naître dans le fer la polarité contraire; sans cette précaution, on trouve d'ordinaire, quand on explore l'aptitude du fer après avoir réduit sa polarité à zéro, que cette aptitude est de 2 ou 3 degrés plus forte ou plus faible (selon le sens dans lequel on l'explore) que lorsque la polarité a été détruite par des décharges plus faibles.

A ce sujet, nous ferons observer la notable différence qui peut exister entre deux courants intantanés peu différents entre eux, lorsqu'on s'en sert pour détruire l'aimantation.

Un barreau de fer aimanté faisait dévier l'aiguille de — 24 degrés. Pour détruire cette polarité, je déchargeai sur l'hélice la bouteille de Leyde chargée à 12 degrés de tension, et l'aiguillé marqua + 3 degrés. J'aimantai de nouveau le fer de manière à amener l'aiguille à + 24 degrés; je déchargeai la bouteille sur l'hélice, en sens inverse, avec une charge de 11 degrés de tension, et l'aiguille ne marqua plus que + 1 degré; mais, pour enlever au fer ce résidu d'aimantation, il fut nécessaire d'employer le courant de la bouteille chargée à 10 degrés de tension.

L'augmentation d'aptitude à l'aimantation, que l'on produit dans le fer par un courant donné, est moindre la seconde fois que la première; elle est encore moindre la troisième, et ainsi successivement.

En effet, après avoir placé dans l'hélice un petit cylindre en fer, je l'aimantai avec une bouteille chargée à 8 degrés

de tension, et j'obtins une déviation de l'aiguille de 9° 45'. Je détruisis la polarité avec de petits courants contraires, et je déchargeai ensuite sur l'hélice la bouteille chargée à 20 degrés de tension; j'obtins une déviation de 74 degrés. Après avoir de nouveau détruit la polarité, j'aimantai avec la bouteille à 10 degrés de tension, et j'obtins une déviation de 13° 30'. Je détruisis encore la polarité, je fis agir la bouteille chargée à 20 degrés de tension; la déviation fut de 78 degrés. Je répétai ainsi deux autres fois l'expérience, en aimantant alternativement avec la bouteille chargée à 8 et à 20 degrés. Les aimantations obtenues avec la tension de 8 degrés produisirent successivement les déviations de 15 degrés et 16° 15'; les aimantations produites avec la tension de 20 degrés donnèrent lieu aux déviations de 79 degrés et 79° 30'.

Par des expériences tout à fait analogues à celles que je viens de décrire, on peut démontrer la diminution d'aptitude.

Les changements d'aptitude à l'aimantation, dont nous nous occupons, ne paraissent pas être modifiés d'une manière sensible par des intervalles de temps même assez longs. Je pris quelques barreaux de fer, je les traitai par des courants instantanés, de manière à modifier notablement leur aimantabilité. Je détruisis leur polarité, et après les avoir laissés en repos pendant cinq mois, je les trouvai doués de la même aimantabilité relative qu'avaient manifestée d'autres barreaux de fer semblables au moment où ils venaient d'être traités de la même manière que ceux laissés en repos. J'obtins les mêmes résultats avec d'autres barreaux de fer traités par des courants semblables dirigés dans le même sens, et puis abandonnés à eux-mêmes avec la polarité qu'ils possédaient.

Les modifications dans l'aptitude à l'aimantation sont accompagnées d'une modification dans l'aptitude à perdre la polarité; et cette dernière aptitude est en raison inverse de la première. Nous savons qu'un barreau de fer, traité à

plusieurs reprises par des courants dans une direction donnée, et de manière à faire augmenter son aimantation, acquiert, lorsque cette polarité a été détruite, une aptitude plus grande à être aimanté dans le même sens, que celle qu'il possédait d'abord. Maintenant, si nous aimantons ce fer dans le sens de sa plus grande aptitude, il faut, pour détruire cette aimantation, un courant ou une force plus énergique que celle qui était nécessaire lorsqu'il n'avait point acquis cet accroissement d'aptitude. Si, au contraire, ce barreau est aimanté dans le sens de sa moindre aptitude, il faut, pour détruire son aimantation, une force plus faible que celle nécessaire lorsqu'il possédait son aptitude primitive. Nous pouvons donc conclure de là, que l'action qui détruit la polarité dans un barreau de fer est tout à fait analogue à celle qui produit l'aimantation dans le sens contraire à celui dans lequel il a été déjà aimanté; et cela nous explique la notable différence que l'on observe souvent entre les effets de deux courants égaux, lorsqu'on les fait servir à changer la polarité du fer.

Le phénomène dont nous parlons ne se manifeste pas exclusivement dans le fer ou dans l'acier; une petite lame de nickel, battue à froid, longue de 4 ½ centimètres, et pesant 8 décigrammes, m'a offert les mêmes modifications dans son aptitude à acquérir la polarité dans un sens donné, lorsque je la traitai par des courants instantanés circulant autour d'elle. Et cela me porte à croire que les autres substances, susceptibles d'acquérir les propriétés magnétiques, pourraient offrir, dans les mêmes circonstances, les mêmes modifications d'aimantabilité qu'on observe dans le fer.

Pour que le fer offre ces modifications dans son aptitude à être aimanté, il n'est pas nécessaire qu'il soit traité par des courants électriques instantanés, comme dans les expériences que nous venons de décrire. Le fer qui, laissé longtemps dans une position verticale, s'est par cela même aimanté, offre les mêmes modifications; j'en puis dire autant

du fer aimanté par les courants voltaïques ou par les aimants.

Il n'est donc pas nécessaire non plus de détruire, par les courants instantanés, la polarité acquise pour voir se manifester dans le fer les modifications dans son aptitude secondaire à s'aimanter; car ces modifications se manifestent aussi lorsque l'on détruit la polarité du fer par l'action d'un aimant, ou bien par celle d'un courant voltaïque ou magnéto-électrique.

Mais si l'on détruit cette polarité du fer au moyen de la chaleur, il perd aussi l'aptitude secondaire dont nous parlons. Un fil de fer de 8 centimètres de long et pesant $1^{gr},2$, traité comme à l'ordinaire par la petite bouteille chargée à une tension de 10 degrés, faisait dévier l'aiguille de l'instrument de 11 degrés. Je déchargeai alors sur l'hélice la grande bouteille chargée elle aussi à une tension de 10 degrés; l'aiguille dévia de 90 degrés. Ensuite je chauffai au rouge le fil de fer, qui ne conserva plus qu'une très-faible aimantation, et ne fit plus dévier l'aiguille que de un demi-degré. Pour voir alors si le fer ayant perdu son aimantation conservait, pour être aimanté dans le même sens, une aptitude plus grande que celle qu'il avait d'abord, je déchargeai sur l'hélice qui le renfermait la petite bouteille chargée à la tension de 10 degrés; mais le fer s'aimanta précisément comme la première fois, et ne fit dévier l'aiguille que de 11 degrés.

J'ai reconnu, plus tard, qu'en employant, pour détruire la polarité, des moyens purement mécaniques, tels que la percussion, la flexion, le frottement, la torsion, le fer perd d'ordinaire, avec sa polarité, l'aimantabilité secondaire qu'il pouvait avoir acquise.

Ces modifications dans l'aptitude à l'aimantation se manifestent aussi lors même que l'on n'a pas détruit complétement la polarité que le fer a acquise sous l'action d'un courant donné.

Un barreau de fer, qui avait servi à plusieurs expériences, faisait dévier l'aiguille de l'instrument de 4 degrés, et, au moyen du courant produit par la petite bouteille chargée à 10 degrés de tension, il acquérait la force de faire dévier l'aiguille de 14 degrés; je le traitai par plusieurs décharges successives, cherchant toujours à augmenter l'aimantation déjà acquise; puis, par des courants contraires, je ramenai l'aiguille à marquer 4 degrés comme au commencement de l'expérience. Je déchargeai alors sur l'hélice la bouteille à la tension de 10 degrés, et l'aimantation du fer, portée à un plus haut point que la première fois, fit dévier l'aiguille de 18 degrés.

On peut en dire autant dans le cas où, au lieu de détruire la polarité dans le fer, on lui en fait acquérir une faible dans le sens contraire.

Il n'est pas surprenant qu'un barreau de fer, déjà doué d'aimantation, soit modifié dans son aptitude secondaire, puisque nous avons vu la difficulté plus ou moins grande que l'on éprouve à dépouiller ces barreaux de fer de leur polarité, selon qu'ils ont plus ou moins subi l'action des forces aimantatrices. Mais nous voyons, en outre, qu'un barreau de fer peut être aimanté dans des conditions telles qu'un courant électrique donné ne modifie plus son aimantation, tandis qu'un courant plus faible accroît, ou un courant plus fort diminue cette même aimantation. J'ai observé ce fait plusieurs fois dans des barreaux de fer saturés d'aimantation par rapport à un courant donné. En voici un exemple :

J'aimantai, avec la bouteille chargée à 20 degrés, un barreau de fer de $8\frac{1}{2}$ centimètres de long, et pesant $1^{gr},9$, et l'aiguille dévia de 10 degrés; alors je déchargeai sur l'hélice, et trois fois de suite, la bouteille chargée à 25 degrés de tension, et l'aiguille se porta à 16 degrés. Deux autres décharges demeurèrent sans effet; je chargeai alors la bouteille à 40 degrés de tension, et sa décharge, d

tion, fit décroître l'aimantation du fer, et l'aiguille recula de 16 à 12 degrés.

J'augmentai de nouveau l'aimantation de ce fer par des décharges de la bouteille à 25 degrés, de manière à ramener l'aiguille à la déviation de 16 degrés, et je m'assurai que cette déviation ne pouvait plus s'accroître par des décharges semblables; alors je déchargeai sur l'hélice, et toujours dans la direction ordinaire, la bouteille chargée seulement à 10 degrés de tension; l'aimantation du fer augmenta et fit dévier l'aiguille à 25 degrés.

J'ai noté ce fait, parce qu'il peut servir à expliquer une anomalie observée dans l'étude des analogies existantes entre l'action inductrice et l'action aimantatrice des courants instantanés, c'est-à-dire que quelquefois la petite bouteille présente les mêmes inversions d'effets que la grande, selon que la décharge a traversé un bon ou un mauvais conducteur. Il suffit de rencontrer une aimantation qui, par rapport à un courant un peu plus faible que celui que l'on emploie, soit voisine du point de saturation; car, dans ce cas, si le courant passe par un mauvais conducteur, il devient plus faible et augmente par conséquent l'aimantation du fer; s'il traverse un bon conducteur, il devient plus fort et la diminue.

Il faut encore remarquer que, dans ces sortes d'expériences, il est nécessaire, toutes les fois que l'on décharge la bouteille de Leyde, de fermer rapidement le circuit, et de s'arranger de manière à ce que l'appendice métallique de l'hélice touche la boule de la bouteille; car, si lorsqu'un des appendices de l'hélice est en contact avec l'armure extérieure de la bouteille, l'autre appendice approche lentement de la boule qui communique avec l'armure intérieure, et ne la touche que lorsque l'étincelle jaillit, l'effet magnétique produit sur le fer est souvent différent de celui qui a lieu lorsque la communication est établie avec rapidité; il y a même des circonstances dans lesquelles les effets sont,

dans ces deux cas, complétement opposés. Je m'occuperai, dans le Mémoire suivant, des causes de ce phénomène, et je terminerai cet extrait en résumant en peu de mots les principales propositions qui viennent d'être énoncées.

Un barreau de fer aimanté par un courant instantané qui circule autour de l'hélice métallique qui le renferme, devient, lorsqu'il a perdu cette aimantation par des courants contraires, plus apte à en acquérir de nouvelles dans le sens dans lequel il a déjà été aimanté, et moins apte à être aimanté en sens contraire.

Si l'on augmente dans un barreau de fer l'aptitude à être aimanté dans un sens, et que l'on diminue par conséquent son aptitude à être aimanté en sens contraire, on peut lui rendre tout ou partie de cette dernière en le traitant par des courants contraires; mais, dans ce cas, son aptitude à être aimanté dans le premier sens diminue. On peut ainsi, alternativement, augmenter à volonté l'une de ces aptitudes aux dépens de l'autre.

L'augmentation d'aptitude à être aimanté dans un sens est égale à la perte d'aptitude à être aimanté dans l'autre.

En réitérant sur le même barreau de fer l'action d'un courant donné, l'accroissement d'aptitude dans un sens, et la diminution dans l'autre, deviennent toujours de plus en plus faibles.

Ces aptitudes que le fer peut acquérir par rapport à un courant donné, ont pour limite, d'un côté, une aptitude nulle, et, de l'autre, une aptitude égale à la somme des deux aptitudes que le fer possédait d'abord dans l'un et dans l'autre sens par rapport à ce même courant.

Les modifications d'aptitude pour l'aimantation sont accompagnées de modifications dans l'aptitude à perdre cette aimantation, et cette dernière aptitude est en raison inverse de la première.

On peut aussi observer ces phénomènes sur d'autres substances susceptibles d'aimantation, ou bien en se servant,

pour produire ou pour détruire l'aimantation, d'autres agents que les courants instantanés, ou bien encore en ne détruisant pas complétement l'aimantation acquise. Il ne paraît pas non plus que ces phénomènes soient sensiblement modifiés par des intervalles de temps, même assez longs.

DE L'AIMANTATION

Produite par les courants électriques instantanés;

PAR M. MARIANINI.

(Publié à Modène au mois d'août 1841.)

TROISIÈME MÉMOIRE.

Étude des causes qui peuvent expliquer les variations de l'aptitude à l'aimantatian que l'on observe dans le fer, lorsque, après l'avoir aimanté, on le prive de sa polarité, soit au moyen de courants électriques, soit par des agents aimantateurs plus faibles que ceux employés pour l'aimantation première.

Dans le Mémoire précédent, je me suis borné à rechercher les lois qui régissent les modifications que subit l'aptitude à l'aimantation, et qui se manifestent dans le fer en vertu des aimantations qu'il a précédemment subies. Maintenant, je vais chercher à expliquer les causes de ce phénomène.

Puisque l'aptitude à l'aimantation n'est point modifiée dans le fer lorsqu'on le prive de sa polarité par la chaleur ou d'autres forces qui agissent uniquement en détruisant l'aimantation, au lieu de la détruire par des courants contraires à ceux employés pour l'aimanter, je pensai qu'en agissant sur un barreau de fer aimanté, au moyen de petits courants tendant à produire une aimantation contraire, ces courants ne détruiraient pas l'aimantation existante, mais en feraient naître une nouvelle et contraire, et fini-

raient ainsi par détruire toute trace de polarité. Je supposai que ces nouveaux systèmes magnétiques, plus faibles si on les considérait séparément, mais dans leur ensemble équivalents au primitif, ne devaient pas se confondre avec l'autre, qu'ils devaient, au contraire, coexister distincts et indépendants, et, par conséquent, que ce fer devait être considéré comme privé de polarité, mais non point privé de magnétisme, et conservant sa force magnétique latente ou diminuée, mais non point détruite. Je m'imaginai en outre que, en raison de l'action différente qu'un courant donné exerçait sur les systèmes magnétiques contraires, le fer devait nécessairement se montrer modifié dans son aimantabilité secondaire.

Mais, pour que ce principe fût vrai, il fallait démontrer, 1° que ces divers systèmes magnétiques, se faisant équilibre, existaient, en effet, dans le fer modifié dans son aptitude à acquérir la polarité dans un sens donné; 2° que la force aimantatrice d'un courant donné n'agit pas avec la même énergie sur les deux systèmes contraires; 3° enfin, que la différence des effets produits sur ces systèmes était capable de donner lieu au singulier phénomène dont nous parlons. Tel est le but que je me propose dans ce Mémoire, et je présenterai d'abord quelques considérations et quelques expériences sur le mode de détruire l'aimantation du fer par des moyens qui ne suffisent pas pour l'aimanter d'une manière sensible.

PREMIÈRE PARTIE. — *Des moyens de détruire le magnétisme dans les corps.*

Tous les agents qui peuvent communiquer la polarité magnétique au fer peuvent aussi la détruire lorsqu'on les fait agir en sens contraire, et dans des circonstances convenables. Mais il est, pour détruire cette polarité, des agents qui sont incapables de la produire. La chaleur, la percus-

sion, la flexion, le frottement, la torsion, le courant leyd-électrique traversant le fer lui-même, sont des moyens qui, d'ordinaire, ne produisent aucune aimantation.

Je plaçai sur la plaque de l'appareil magnéto-métrique un cylindre de fer de 9 centimètres de long, et pesant 17 grammes; je m'assurai qu'il ne faisait point dévier l'aiguille aimantée. Je le fis rougir, et, l'ayant essayé de nouveau après qu'il fut refroidi, je reconnus qu'il ne manifestait aucune polarité. Je le fis rougir de nouveau, et je l'éprouvai pendant qu'il était encore rouge : j'obtins les mêmes résultats par six expériences répétées. Il en fut de même d'autres cylindres de fer et d'acier, dont le plus grand pesait 73 grammes. Des températures inférieures à celles de la chaleur rouge ne purent pas non plus communiquer de force magnétique au fer privé de polarité.

Je laissai tomber sur le pavé, de plusieurs mètres de hauteur, et à plusieurs reprises, un cylindre de fer de 8 centimètres de long, et pesant 3 grammes; il n'acquit aucune aimantation sensible. J'essayai de le frapper avec des corps non susceptibles d'aimantation, de le frotter plus ou moins longtemps avec du cuivre, du zinc, de l'étain, de la pierre, de le courber et de le redresser plusieurs fois de suite, de le faire traverser par la décharge de la bouteille de Leyde; je ne parvins jamais à lui faire donner le moindre indice d'aimantation.

J'obtins les mêmes résultats avec d'autres cylindres en fer vingt fois plus gros que le précédent.

Mais ces mêmes opérations, incapables d'aimanter, peuvent toutes servir à détruire la polarité des corps aimantés.

Si un barreau de fer non aimanté, et dont l'aptitude n'a point été altérée, est aimanté et puis soumis à une de ces opérations destructrices de la polarité, la quantité de force magnétique qu'il perd est d'autant plus grande, que l'aimantation a été plus faible.

En effet, j'aimantai un gros fil de fer de 8 centimètres de

long, pesant 27 grammes, de manière à ce qu'il fit dévier l'aiguille de 8 degrés. Je le fis tomber de la hauteur de 2 décimètres sur une table en noyer, et il en résulta une diminution telle dans l'aimantation, que l'aiguille ne dévia plus que de 1 degré; mais, l'ayant ensuite aimanté de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille de 25 degrés, je le soumis à un choc égal au précédent, et il ne perdit pas même la moitié de son aimantation, puisqu'il fit encore dévier l'aiguille de 14 degrés.

Lorsqu'on fait subir à un fer aimanté, soit un choc, soit une opération quelconque de nature à détruire son aimantation, et que cette opération diminue une petite portion seulement de son aimantation, et qu'on le soumet de nouveau à un second choc égal au premier, l'effet sera moindre que celui en premier lieu; un troisième choc enlève encore une portion plus faible de l'aimantation restante, et ainsi de suite, de manière qu'il arrive souvent que la force d'aimantation que le fer conserve ne peut jamais être détruite entièrement, quel que soit le nombre des chocs auxquels on le soumet. Cela arrive d'autant mieux, que l'aimantation primitive du fer a été plus énergique ou que le fer est de nature à conserver avec ténacité les propriétés magnétiques.

Il y a donc une grande différence entre un barreau de fer qui possède toute l'aimantation qui lui a été communiquée, et un barreau de fer qui ne conserve plus qu'un reste de cette aimantation, après avoir été soumis à l'une de ces opérations qui ont pour seul résultat de détruire le magnétisme. Le premier perdra par un choc ou toute autre action semblable, une partie notable de sa force magnétique; le second ne perdra sensiblement rien.

DEUXIÈME PARTIE. — *Expériences qui prouvent la coexistence, dans un barreau de fer, de systèmes de forces magnétiques contraires, lorsqu'il a été soumis à des actions aimantatrices dans un sens, et à d'autres plus faibles en sens contraire.*

Prenons un barreau de fer qui ait été aimanté, soit en faisant circuler autour de lui un ou plusieurs courants leyd-électriques, soit en le frottant avec le pôle d'un aimant, et soumettons-le à l'action en sens contraire de courants ou d'aimants plus faibles que ceux employés pour l'aimanter, jusqu'à ce qu'il ne donne plus d'indice de polarité magnétique. Il peut y avoir trois causes à cette perte de force magnétique dans le fer traité de cette manière :

1°. Nous pouvons supposer que les aimantations contraires ont détruit les premières, et que le fer se trouve dans le même état que s'il n'avait pas été aimanté.

2°. Nous pouvons imaginer aussi que ces secondes aimantations ont modifié les premières, et sont à leur tour modifiées par elles de manière à ce qu'il en résulte deux systèmes magnétiques égaux et contraires, et se faisant par conséquent mutuellement équilibre.

3°. Enfin nous pouvons supposer que ces deux systèmes magnétiques coexistent indépendamment l'un de l'autre, c'est-à-dire sans être réciproquement modifiés, et qu'ils sont non pas égaux entre eux, mais seulement équivalents et contraires.

Pour connaître laquelle de ces différentes hypothè[illegible] nous devons admettre, nous soumettons ce barreau de fe[illegible] choc ou à toute autre opération qui affaiblisse l'aimantation, mais ne soit pas de force à détruire tout le magnétisme communiqué au fer, si ce magnétisme était manifeste ; ca dans la première hypothèse, l'effet du choc devrait être nu comme il le serait sur un barreau de fer qui n'aurait p été aimanté ; il en serait de même dans la seconde hypc

thèse, parce que le choc diminuerait également les intensités magnétiques des deux systèmes.

Mais si la dernière hypothèse était vraie, c'est-à-dire si les aimantations faibles, communiquées en sens contraire des aimantations fortes, coexistaient indépendantes, et formaient dans leur ensemble un système équivalent au système contraire; alors, d'après ce fait donné par l'expérience qu'un choc détruit dans un barreau de fer une quantité d'aimantation d'autant plus forte que le fer a été plus faiblement aimanté, il en résulterait que le système des aimantations les plus faibles perdrait une quantité d'intensité plus grande que celle que perdra le système des aimantations contraires et plus fortes, et, par conséquent, les deux systèmes ne pourront plus être équivalents; on verra donc prévaloir le système formé par les aimantations les plus fortes, et le fer se montrera aimanté dans le sens de ces dernières. Les expériences viennent à l'appui de cette dernière hypothèse.

Je pris un cylindre de fer de 9 centimètres de long, et pesant environ 16 grammes; je l'aimantai de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille du magnétomètre de 60 degrés. Je détruisis toute sa polarité en faisant circuler autour de lui plusieurs courants leyd-électriques, de sorte que l'aiguille de l'instrument marquait 0 degré. Après cela, je laissai tomber le barreau de fer sur le pavé d'une hauteur de 2 mètres; je le remis alors sur le magnétomètre, il fit dévier l'aiguille de 16 degrés dans le sens de la première déviation.

J'aimantai de nouveau ce fer, de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille de 60 degrés; je détruisis sa polarité comme dans l'expérience précédente, je le laissai ensuite tomber sur la table de 2 décimètres de hauteur, et l'aiguille dévia de 4 degrés.

	Déviation.
Tombant de 4 décimètres sur le pavé................	14°, 0'
Tombant de 5 décimètres.........................	15. 30
Tombant de 2 mètres............................	20. 0

Un autre barreau de fer faisait dévier l'aiguille de 67°30';

je détruisis la polarité (1) de la manière ordinaire, puis je le laissai tomber de 2 mètres de hauteur : il produisit une déviation de 21 degrés.

Si, au lieu d'agir sur le fer aimanté avec des courants médiocres ou faibles, de manière à enlever toute la polarité, on en laisse subsister une petite partie, on obtient un barreau qui, après le choc, possède plus d'intensité magnétique qu'auparavant.

J'aimantai fortement un barreau de fer semblable à celui qui m'a servi dans les trois expériences précédentes, je le soumis à des courants, de manière à produire une aimantation contraire à la première, qui ne lui laissât d'intensité magnétique que ce qu'il en fallait pour faire dévier l'aiguille de 7 degrés. Je le laissai alors tomber sur le pavé d'une hauteur de 2 mètres, et j'en obtins une déviation de 15 degrés.

Lorsqu'en agissant avec de faibles courants contraires, on donne au barreau de fer une polarité opposée à celle qu'il avait d'abord, de manière à ce qu'il fasse dévier l'aiguille de quelques degrés en sens contraire de la première déviation, nous verrons alors ce barreau de fer, sous l'influence d'un choc suffisant, acquérir une polarité contraire à celle qu'il possédait en dernier lieu.

Un barreau de fer semblable à ceux de l'expérience précédente a été aimanté de manière à faire dévier l'aiguille de + 79 degrés. Je renversai, par la méthode ordinaire, sa polarité, de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille de — 5 degrés. Après l'avoir laissé tomber sur le pavé d'une hauteur de 2 mètres, sa polarité se renversa de nouveau, et produisit une déviation de + 16 degrés.

---

(1) Je dis *détruire la polarité* et non *détruire le magnétisme* : car, réellement, les opérations qui aimantent en sens contraire ne détruisent pas le magnétisme, mais elles réduisent le fer à un état dans lequel il ne peut plus manifester ses propriétés magnétiques qui sont toutes comprises dans la polarité. J'entends donc, par détruire le magnétisme, *enlever au fer son magnétisme*, et par détruire la polarité, *priver le fer de ses propriétés magnétiques* en lui imprimant un magnétisme contraire équivalent à celui qu'il possédait d'abord.

Tous ces faits me paraissent tendre à démontrer qu'il existe dans le fer, dont on a modifié l'aptitude à acquérir la polarité dans un sens donné, deux systèmes de forces magnétiques opposés et distincts l'un de l'autre. Nous allons citer encore quelques autres faits à l'appui (1).

Nous avons vu précédemment qu'en soumettant un barreau de fer aimanté à une série de chocs semblables qui, chacun, ne sont pas de force à lui enlever tout ou presque tout son magnétisme, on arrive bientôt au point où l'aimantation n'est plus affaiblie par la répétition de ce choc. Nous pourrons donc voir souvent la polarité s'arrêter, s'accroître ou même se renverser par l'action du choc sans que l'on renouvelle l'aimantation première, mais seulement en éteignant, affaiblissant ou renversant par des actions aimantatrices la polarité ranimée par le choc. Ce principe est démontré par l'expérience.

Dans ces expériences, je me suis quelquefois servi de morceaux d'acier, et ils m'ont donné les mêmes résultats que le fer. Lorsqu'on veut agir avec des fils de fer assez fins, il est bon d'avoir recours à la flexion pour ranimer la polarité magnétique. On peut aussi, dans des expériences de ce genre, remplacer le choc ou la flexion par le frottement, la chaleur ou les décharges électriques traversant directement le fer.

J'aimantai un barreau de fer de 8 centimètres de long, et pesant $2^{gr},8$; il marquait 60 degrés au magnétomètre. Je fis

---

(1) Les expériences citées dans ce paragraphe et le paragraphe précédent offrent des solutions faciles pour les trois problèmes suivants :

Préparer un barreau de fer de manière à ce que, étant complétement privé de polarité, il puisse, sous l'action d'un choc donné, acquérir le pôle nord à une extrémité donnée.

Aimanter un barreau de fer de manière à ce qu'en le laissant tomber par terre d'une hauteur donnée, ou en lui faisant recevoir tout autre choc semblable, on fasse accroître son magnétisme.

Aimanter un barreau de fer de manière à ce qu'un choc donné lui fasse perdre la polarité qu'il possède et acquérir la polarité contraire.

circuler autour de lui des courants instantanés qui ramenèrent l'aiguille de l'instrument à o degré; je le chauffai ensuite fortement à la flamme d'une petite bougie, et je m'assurai qu'il avait repris assez de force magnétique pour faire dévier l'aiguille de 5 degrés.

J'aimantai de nouveau ce barreau de fer, et, par les courants ordinaires, j'affaiblis tellement sa polarité, que l'aiguille ne déviait plus que de 2 degrés. Je le chauffai comme dans l'expérience précédente, et cette opération augmenta son intensité magnétique, car l'aiguille du magnétomètre dévia de 5 degrés. Je renouvelai l'opération pour la troisième fois, puis j'agis avec les courants de manière à faire dévier l'aiguille en sens contraire d'environ 2°30′; je le chauffai et il reprit une partie de sa première polarité, et fit dévier l'aiguille d'environ 3 degrés.

Dans une autre série d'expériences semblables, j'obtins les mêmes résultats en remplaçant la chaleur par des décharges électriques qui traversaient le fer d'une extrémité à l'autre.

Je crois avoir démontré par tout ce qui précède la coexistence dans le fer, dont l'aptitude magnétique a été modifiée, de deux systèmes de forces magnétiques équivalents et contraires. Je vais maintenant étudier l'action des courants instantanés sur le fer aimanté, afin de voir si c'est de cette action que l'on peut faire dériver le phénomène de la modification dans l'aptitude magnétique du fer.

TROISIÈME PARTIE. — *Effets des courants électriques sur les corps aimantés.*

Je me bornerai à étudier comment agit un certain courant instantané par rapport au degré d'intensité magnétique dont est doué le fer autour duquel il circule, soit qu'il tende à augmenter cette intensité, soit qu'il ait pour but de l'affaiblir.

J'aimantai un fil de fer long de 8 centimètres et du poids de 2gr,8, de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille du magnétomètre de 12 degrés. Je déchargeai sur l'hélice qui le renfermait, et de manière à l'aimanter dans le même sens, la petite bouteille chargée à 10 degrés de tension. L'intensité magnétique s'accrut assez pour que l'aiguille passât de 12 à 25 degrés.

Je détruisis l'aimantation de ce fer par plusieurs chocs, puis je l'aimantai de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille de 59 degrés. Je déchargeai alors la petite bouteille comme dans l'expérience précédente, et je vis s'accroître l'aimantation, mais non point autant que dans la première expérience, puisque l'aiguille de 59 degrés alla seulement à 62 degrés.

J'obtins les mêmes résultats par des expériences dans lesquelles j'agis sur des fils d'acier, ou des faisceaux de fils de fer ou d'acier. J'en conclus donc que plus le fer est aimanté, moins est grande la quantité dont un courant donné peut accroître son aimantation.

J'aimantai un barreau de fer semblable à celui des expériences précédentes, de manière à ce qu'il fît dévier l'aiguille de 9 degrés. Je le plaçai dans l'hélice sur laquelle je déchargeai la bouteille à 10 degrés de tension, et de sorte à produire une polarité contraire à celle que possédait le fer. En effet, le fer perdit sa polarité, et en acquit une contraire qui fit dévier l'aiguille de 1 degré.

J'aimantai de nouveau ce fer à 20 degrés du magnétomètre; je déchargeai la bouteille à la tension ordinaire, et, dirigée de manière à produire une aimantation contraire, je vis que le fer ne faisait plus dévier l'instrument que de 10 degrés. Je détruisis cette aimantation, et lui en donnai une nouvelle qui fit dévier l'aiguille de 60 degrés. La décharge de la bouteille ordinaire, dirigée de manière à produire une polarité contraire, modifia l'aimantation du fer, et l'aiguille de 60 degrés se porta à 44 degrés.

Nous pouvons donc conclure que, lorsque le courant tend à affaiblir la force magnétique du fer, il a d'autant moins d'action que le fer est plus fortement aimanté.

Comparons enfin les effets d'un courant donné lorsqu'il tend à augmenter la force magnétique, et lorsqu'il tend à la diminuer.

J'aimantai un petit cylindre de fer de 8 centimètres de long, et pesant $2^{gr},8$, et il marquait 29 degrés du magnétomètre; puis, avec la décharge de la bouteille ordinaire à 10 degrés de tension, et dirigée de manière à augmenter l'aimantation, je fis aller l'aiguille de l'instrument de 29 à 41 degrés. Je détruisis cette aimantation par les moyens mécaniques ordinaires; j'aimantai de nouveau le fer à 29 degrés. Je déchargeai sur l'hélice la bouteille à 10 degrés, dirigée de manière à produire une aimantation contraire, et l'aiguille recula de 29 à 13 degrés.

Ainsi donc, la même bouteille chargée à la tension ordinaire, et agissant dans le but d'accroître l'aimantation d'un barreau de fer qui faisait dévier l'aiguille de 10 degrés, augmenta, en effet, cette aimantation au point que l'aiguille dévia de 21 degrés; mais en répétant l'expérience après avoir détruit cette aimantation, et en ayant soin de diriger la décharge de la bouteille en sens contraire, le fer perd toute la polarité qui faisait dévier l'aiguille de 10 degrés, mais en acquiert une contraire qui fait dévier l'aiguille de 3 degrés dans l'autre sens.

Un courant instantané donné produit donc proportionnellement plus d'effet quand on le fait agir dans le but de diminuer la polarité dans les corps aimantés, que lorsqu'on le fait agir dans le but d'accroître cette polarité.

QUATRIÈME PARTIE. — *Causes des modifications dans l'aptitude à acquérir une polarité donnée; modifications qui sont le résultat des aimantations préalables que l'on a fait subir aux corps.*

Pour qu'un barreau de fer soit modifié dans son aptitude à acquérir une polarité donnée dans un sens donné, c'est-à-dire pour qu'un courant leyd-électrique l'aimante plus fortement lorsqu'il agit dans le but de produire le pôle sud à une extrémité donnée, et l'aimante plus faiblement quand il tend à produire ce même pôle sud à l'extrémité contraire, il faut d'abord lui faire acquérir ce pôle à l'extrémité voulue, et puis détruire sa polarité par une suite de petites opérations aimantatrices contraires. Maintenant je suppose que dans un barreau de fer traité de cette manière existent deux systèmes de forces magnétiques: l'un formé par les plus énergiques de ces forces produites par les moyens aimantateurs quelconques auxquels le fer a été soumis en premier lieu; l'autre système formé par les forces plus faibles produites en sens contraires par les moyens aimantateurs les moins énergiques; je suppose, en outre, que ce second système est équivalent au premier et lui fait équilibre. Et nous avons vu, dans la deuxième partie de ce Mémoire, que cette hypothèse est très-admissible, puisque nous avons pu, en soumettant le barreau de fer ainsi traité à de certaines opérations destructrices de l'aimantation, faire revivre la polarité dans le sens où elle avait été la plus énergique, c'est-à-dire dans le sens de la première et plus forte aimantation, et cela, parce que ces opérations affaiblissent proportionnellement davantage les aimantations les moins fortes que les aimantations les plus énergiques.

Supposons maintenant que ce fer soit soumis à un courant donné disposé de manière à l'aimanter dans le sens du premier système, ce courant aura pour but d'accroître la force du premier système, et d'affaiblir celle du second. Or, nous avons vu que plus un fer est aimanté énergiquement,

moins un courant donné augmente son aimantation. Nous savons aussi que l'affaiblissement subi par le second système sera assez fort, puisque ce système est composé des forces les plus faibles. Les deux systèmes ne seront donc plus équivalents : le premier prévaudra, et nous verrons apparaître une aimantation plus forte que celle que l'on aurait obtenue si l'on avait agi sur un barreau de fer à l'état naturel.

Si ce même barreau de fer est ensuite soumis au même courant dirigé en sens contraire, l'affaiblissement produit dans le premier système sera beaucoup moindre que celui produit dans le premier cas dans le second système, et l'accroissement donné au second système sera beaucoup moindre que l'affaiblissement produit dans le premier cas; il en doit donc résulter une aimantation moins forte.

Pour confirmer cette explication, et pour m'assurer mieux encore que le raisonnement ne m'avait pas induit en erreur, j'ai tâché de faire une espèce d'analyse expérimentale de ce phénomène. J'ai traité deux barreaux de fer de manière à modifier au même degré leur aptitude à l'aimantation, c'est-à-dire je les ai aimantés par de certains courants dans un sens, et par d'autres plus faibles en sens contraire, de manière à leur enlever toute polarité. J'ai exploré ensuite leur aptitude à être aimantés dans un sens donné, en faisant agir sur l'un d'eux un courant dans un sens, et sur l'autre ce même courant dans le sens contraire. J'ai pris deux autres barreaux de fer semblables aux premiers, je les ai aimantés tous les deux dans un même sens avec des courants pareils à ceux qui avaient aimanté les deux premiers dans ce même sens. Je les ai ensuite soumis au courant qui m'avait servi à explorer l'aptitude des deux premiers, en agissant aussi dans un sens différent sur chaque barreau. Enfin, j'ai pris deux autres barreaux de fer pareils aux précédents, je les ai aimantés au moyen des courants employés pour enlever la polarité aux deux premiers, et je les ai soumis aussi au courant d'exploration dans les deux sens.

Cette expérience, ainsi disposée, m'a donné pour résultat

que l'on pouvait déduire des effets partiaux des quatre barreaux de fer les effets obtenus par les deux premiers, c'est-à-dire les effets produits par un barreau de fer dont l'aptitude a été modifiée au moyen de ces courants.

Je terminerai en décrivant une expérience dans laquelle, au moyen d'un faisceau de fils de fer diversement aimantés, j'ai imité les phénomènes que, d'après les faits précédents, j'avais supposé devoir avoir lieu dans un barreau de fer dont l'aptitude à l'aimantation a été modifiée.

J'ai pris un faisceau de six fils de fer longs de 8 centimètres et pesant $3^{gr},7$ sans aimantation, et nullement modifié dans leur aptitude, je les aimantai assez fortement pour faire dévier l'aiguille du magnétomètre de 48 degrés à l'occident. J'ai pris cinq autres fils de fer pareils, faiblement aimantés, et à des degrés différents; je les ai réunis au premier faisceau, de manière à ce que le pôle boréal des premiers fût en contact avec le pôle austral des seconds. J'en formai ainsi un faisceau de onze fils, qui ne faisaient nullement dévier le magnétomètre. Je mis ce faisceau dans l'hélice sur laquelle je déchargeai la bouteille ordinaire à 10 degrés de tension, dirigée de manière à produire le pôle nord du côté où il se trouvait dans les six premiers fils: il en résulta une aimantation qui fit dévier l'aiguille de 49 degrés. Je recommençai l'expérience, mais je déchargeai la bouteille sur l'hélice en sens contraire, et j'obtins une aimantation plus faible, puisque l'aiguille ne dévia que de 22 degrés.

Donc, si un faisceau de barreaux de fer aimanté, et disposé de manière à ne présenter aucune polarité, se trouve modifié dans son aptitude à être aimanté dans un sens donné, cela nous autorise plus encore à admettre que, dans un barreau de fer dont l'aptitude est modifiée de la même manière, doivent exister plusieurs systèmes de forces magnétiques opposées entre elles et se maintenant en équilibre.

De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine;

PAR M. PEYRONE, D.-M.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Deux illustres chimistes, MM. Vauquelin (2) et Magnus, annoncèrent l'existence du double protochlorure de platine et d'ammonium. La composition de ce corps, cependant, n'a été déduite que par induction. J'ignore, du moins, qu'il ait été analysé. Après les travaux que nous avons exécutés, MM. Magnus, Gros, Reiset et moi, ce corps a acquis assez d'importance pour mériter de fixer un peu plus l'attention des chimistes. C'est ce qui m'a engagé à le soumettre à l'analyse.

On obtient ce corps si facilement, que quelques mots suffiront pour donner une idée exacte du procédé à l'aide duquel on parvient à se le procurer à l'état pur. Il suffit, en effet, de dissoudre le protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique, de saturer la dissolution avec du carbonate d'ammoniaque, et d'évaporer ensuite le tout sur un bain d'eau jusqu'à sec. La masse rougeâtre qu'on obtient pour résidu après toutes ces opérations n'étant qu'un mélange du double sel en question et de sel ammoniac, il suffira de la soumettre à des lavages réitérés, à l'aide de l'alcool, pour la débarrasser entièrement du sel ammoniac, puisque celui-ci se dissout très-bien, tandis que l'autre est insoluble dans ce véhicule. Le lavage achevé, il est prudent de l'exposer sur des feuilles de papier joseph à l'air libre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'alcool, dont la présence détermine toujours des altérations plus ou moins profondes,

---

(1) *Annalen der Chemie, and Pharmacie, B.* 51; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 193.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome V, pages 260-392.

surtout quand il s'agit de la faire cristalliser. On l'obtient à l'état cristallin en évaporant convenablement une dissolution aqueuse. Mais, comme ce corps est excessivement soluble, l'opération demande beaucoup de soins et beaucoup de temps. Par contre, on y réussit bien, et l'opération n'offre aucune difficulté quand on en fait une dissolution dans l'eau bouillante et qu'on reçoit la liqueur filtrée dans un récipient préalablement chauffé; en effet, en l'abandonnant tout simplement dans un endroit tranquille et où l'irradiation de la chaleur n'est pas trop brusque, on obtient des prismes à quatre faces de toute beauté, d'une longueur on peut dire illimitée. J'en obtins de 1 décimètre et plus de longueur, tantôt terminés en pointe, tantôt tronqués obliquement sur un de leurs pans, remarquables par leur netteté et leur transparence. Leur couleur est d'un rouge grenat fort beau.

Soumis à l'analyse après avoir été réduits en poudre et desséchés à 110 degrés, ces cristaux m'ont donné les résultats suivants :

I. 0gr,8172 de cette matière, après calcination, laissèrent pour résidu 0,4275 de platine = 52,3 pour 100.

II. 1gr,1628 de cette matière, brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,236 d'eau = 2,2 pour 100 d'hydrogène.

III. 0gr,6784 de cette matière, calcinés en présence de chaux portée au rouge, donnèrent 1,029 de chlorure d'argent et 34,4 pour 100 de chlore.

De ces résultats on déduit la formule

$$PtCl + NH^4Cl,$$

comme il va être démontré par l'équation suivante :

		Calcul.	Expérience.
Pt..................	123326	52,5	52,3
Cl^2..................	88530	37,7	37,4
H^4..................	5000	2,1	2,2
N..................	17703	7,5	"
	234559	99,8	

Parmi les propriétés chimiques du double protochlorure

de platine et d'ammonium, celles qui ont rapport avec l'ammoniaque sont sans contredit les plus remarquables. Je croyais avoir, dans mon premier Mémoire, épuisé ce sujet. Les faits nouveaux que je vais décrire prouvent que je m'étais abusé. Dans le cours d'une autre série de recherches, ayant eu à préparer plusieurs fois du sel vert de Magnus et du sel jaune, soit curiosité, soit répugnance que j'éprouve toutes les fois que je dois répéter une opération, je m'éloignai un peu de ces mêmes préceptes que j'avais posés dans mon précédent travail.

Au lieu de verser tout d'un coup un excès de carbonate d'ammoniaque sur une dissolution neutre de protochlorure de platine, chauffée à environ 100 degrés, je laissai tomber goutte à goutte le même réactif dans une dissolution en pleine ébullition. Aucun changement dans la couleur de la dissolution ne survint, preuve qu'il n'y avait pas eu formation de sel jaune. Ce phénomène m'ayant paru digne d'attention, j'abandonnai, après l'avoir éloigné du feu, le récipient à lui-même. Au bout de très-peu de temps, des petits cristaux d'un rouge grenat fort beau, ayant la forme de petites tables hexagonales, se séparèrent de la dissolution. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide, et sous l'influence de l'ébullition se décomposent en abandonnant la totalité de leur platine à l'état métallique. Ils se dissolvent sous l'influence de l'acide nitrique en donnant naissance à des produits probablement analogues à ceux qui se forment quand on soumet le sel jaune à l'action du même agent; l'ammoniaque les transforme soudainement en sel vert de Magnus.

Voici les résultats analytiques que ce corps, desséché à 110 degrés, m'a offerts :

I. $0^{gr},4485$ de cette matière, calcinés avec du carbonate de potasse, donnèrent 0,2915 de platine et 0,427 de chlorure d'argent. Ces nombres correspondent à 64,99 de platine et 23,48 pour 100 de chlore.

II. $0^{gr},442$ de cette matière, brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,085 d'eau = 2,13 pour 100 d'hydrogène.

De ces nombres on déduit la formule

$$Pt\,N\,H^2\,Cl,$$

comme il résulte de l'équation suivante :

		Calcul.	Expérience.
Pt	123326	65,23	64,99
N	17703	9,37	"
H^2	3750	1,98	2,13
Cl	44265	23,42	23,48
	189044	100,00	

Je me proposais de pousser plus loin l'étude de ce corps; mais quels que aient été mes efforts, il m'a été impossible de le reproduire. En échange, je trouvai un autre corps qui, tout en offrant beaucoup d'analogie avec le précédent, ne doit pas moins être considéré comme un corps particulier, car il possède des propriétés que je crois incompatibles avec une constitution atomique identique.

J'obtiens ce corps toutes les fois, mais toujours en très-petite quantité, que je verse dans une dissolution de protochlorure de platine également neutre et bouillante, mais très-étendue, un peu de carbonate d'ammoniaque. Il apparaît sous la forme de petites écailles brillantes excessivement légères, d'une couleur rougeâtre analogue à celle qu'un courant d'acide carbonique détermine dans la teinture de tournesol. Ces écailles se distinguent encore du corps précédent par la propriété qu'elles possèdent de se dissoudre assez bien dans l'eau froide, et beaucoup mieux dans l'eau bouillante sans s'altérer. En présence enfin de l'ammoniaque et de l'acide nitrique, ce corps se comporte comme le précédent. La petite différence qu'on remarque, c'est que, tandis que le premier se change soudainement en sel vert quand on vient à le mettre en présence de l'ammoniaque, celui-ci ne subit la même transformation que sous l'influence de l'ébullition.

Les points d'analogie, au reste, qui existent entre ces deux corps ne vont causer aucune surprise après que l'a-

nalyse nous aura appris qu'ils possèdent aussi la même composition. En effet,

0gr,5362 de cette matière, calcinés avec du carbonate de soude, donnèrent 0,350 de platine et 0,510 de chlorure d'argent ; nombres qui correspondent à 65,25 de platine et 23,46 de chlore pour 100.

En conséquence, avec la formule

$$Pt\,N\,H^3Cl,$$

les faits que je viens d'exposer m'amenèrent à rechercher si, en apportant les mêmes modifications dans la préparation du sel vert de Magnus, on ne pourrait parvenir à reproduire le même ordre de phénomènes. Dans ce but, je fis d'abord bouillir une quantité d'eaux mères provenant de la préparation du sel jaune avec de l'ammoniaque, pour convertir le sel jaune qui pouvait se trouver en dissolution dans le chlorure $Pt\,N^2H^6Cl$. Ensuite, après en avoir expulsé toute l'ammoniaque, je versai dans la dissolution des petites quantités à la fois d'une dissolution de protochlorure de platine. Pendant cette opération, aucune trace de sel vert de Magnus ne se forma, et la dissolution maintint sa teinte primitive. Cette circonstance étant pour moi un indice sûr d'une nouvelle réaction, j'abandonnai ma dissolution au refroidissement. Des petits cristaux d'un jaune orange tournant au rouge ne tardèrent pas à se déposer. Ils étaient si beaux, que je ne pouvais nullement douter de leur pureté. Voici les résultats analytiques qu'ils m'ont donnés :

I. 0gr,284 de cette matière, calcinés directement, laissèrent pour résidu 0,1845 de platine.

II. 0gr,705 de cette matière, brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,130 d'eau.

III. 0gr,522 de cette matière, introduits dans un tube à combustion et la vapeur dirigée sur de la chaux portée au rouge, donnèrent 0,492 de chlorure d'argent.

Ces résultats, qui correspondent à 64,96 de platine, 2,05 d'hydrogène et 23,25 de chlore pour 100, s'accordent

encore avec la formule

$$Pt\,N\,H^2\,Cl.$$

A l'état cristallin, ce corps se présente sous la forme de petits octaèdres probablement à base carrée, d'une couleur orange tournant au rouge, très-peu solubles dans l'eau froide, et à peu près dans cinquante fois leur poids d'eau bouillante. En les redissolvant, ces cristaux subissent de légères modifications dans la couleur et dans la disposition. Ils se disposent les uns sur les autres d'une manière telle, qu'on ne saurait mieux les représenter qu'en les comparant aux petites branches de fougère garnies de leurs folioles. Quant à la couleur, elle passe de l'orange-rouge au jaune d'ambre, et, après des redissolutions répétées, finit par tourner au jaune-vert d'olive. Ce corps, en outre, se dissout très-bien dans l'ammoniaque à la faveur de l'ébullition, sans passer cependant à l'état de sel vert de Magnus. La dissolution qui en résulte est claire et parfaitement incolore : après une évaporation bien ménagée, elle laisse déposer de petites aiguilles prismatiques incolores, plus une matière jaune amorphe. L'acide nitrique agit sur ce corps en donnant probablement les mêmes produits que nous offre le sel jaune préparé directement sous l'influence du même agent.

J'ajouterai que dans une préparation je trouvai, dans les eaux mères, un corps beaucoup plus soluble dans l'eau que ne l'est le précédent, mais qui, au reste, en partage toutes les autres propriétés. S'agirait-il d'un autre isomère ? je n'oserais dans ce moment-ci me prononcer. Je reviendrai sur cette question prochainement ; en attendant, je vais en donner les résultats analytiques :

0gr,552 de ce corps, desséchés à 110 degrés et calcinés avec du carbonate de potasse, me donnèrent 0,3585 de platine et 0,523 de chlorure d'argent.

Ces nombres, qui correspondent à 64,90 de platine et 23,36 de chlore pour 100, s'accordent en conséquence aussi avec la formule ci-dessus rapportée.

Comme isomères des corps que je viens de signaler, nous devons encore ajouter le sel vert de Magnus et le sel jaune préparé directement, ainsi que celui qu'on obtient en réduisant, sous l'influence de la chaleur, le chlorure $Pt N^2 H^6 Cl$: découverte que je partage avec M. Reiset.

Nous venons de voir que tous ces corps, si différents dans leurs propriétés physiques et dans plusieurs de leurs propriétés chimiques, nous offrent à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la même formule : exemple rare et remarquable d'isomérie qu'on ne rencontre que dans un très-petit nombre de substances organiques. Cependant, quand on pense que, dans la composition de ces corps, considérée même de la manière la plus simple possible, il entre 11 atomes de matière, on n'aura peut-être pas tant à s'étonner. Rappelons-nous, en effet, que l'origine de tous ces corps n'est point due au hasard, qu'elle est, au contraire, subordonnée à des conditions fixes, invariables, et nous serons nécessairement conduits à admettre que la disposition relative des atomes dans une molécule donnée peut changer. Il n'est pas, à la vérité, contraire à la raison de supposer qu'un, deux, ou plus d'atomes qui, dans une molécule, occupent la périphérie par exemple, puissent en occuper le centre tout aussi bien dans une autre. C'est de cette manière diverse d'être des atomes dans une molécule que dépendent toutes ces modifications que subit la lumière quand elle arrive en leur présence, et de là la variété de couleurs que nous offrent tous ces isomères. C'est aussi de cette disposition diverse des atomes dans une molécule que doit népendre non-seulement la propriété d'affecter des formes variées, mais aussi la propriété que ces corps possèdent de se comporter différemment en présence d'un agent de même nature et de même force. Dire, en effet, qu'un corps peut être rouge, bleu, vert, jaune, etc., affecter des formes différentes, être tantôt soluble et tantôt insoluble, donner même des produits très-différents sous l'influence d'un même

agent, sans admettre que, dans tous ces corps, la constitution atomique doive aussi être différente, nous paraît une chose contraire aux lois générales de la physique, je dirai même au bon sens.

Je m'occupe depuis bien longtemps de l'étude comparative des différents isomères du sel de Magnus. Les faits nouveaux que je possède me permettront, je l'espère, de développer un peu plus les idées que je viens d'énoncer, au moins en ce qui regarde la véritable constitution des corps en question.

ANALYSE DU JADE ORIENTAL,

réunion de cette substance à la Trémolite;

PAR M. A. DAMOUR.

Le nom générique de *jade* a été donné à différentes substances minérales qui, réunissant les caractères de dureté, de ténacité, de structure compacte, ont été cependant très-peu étudiées sous le point de vue minéralogique. On a ainsi établi : le *jade ascien* ou *axinien*, le *jade de Saussure*, le *jade néphrétique* ou *jade oriental*. Les deux premiers, si l'on en juge par leur aspect, semblent appartenir à des roches composées ; mais le jade oriental, à raison de son homogénéité constante et de l'ensemble de ses caractères, a paru aux minéralogistes constituer une espèce proprement dite, sans qu'on ait pu cependant assigner à cette espèce un rang précis dans la classification, faute de notions suffisantes sur la nature et les proportions de ses éléments. La première analyse de cette matière a été faite par M. Karsten ; plus récemment, M. Rammelsberg en a donné une seconde dont les résultats ne s'accordent nullement avec ceux obtenus par M. Karsten. J'ai pensé que le jade oriental méritait d'être étudié de nouveau, et c'est dans

ce but que j'ai entrepris les essais qui sont décrits plus loin.

L'échantillon que j'ai choisi pour être analysé avait été taillé dans l'Inde et présentait la forme d'une espèce de boucle ovale de 3 centimètres de hauteur sur 2 centimètres de largeur environ.

Ce jade est d'un blanc laiteux demi-transparent et offre assez bien l'aspect de la cire blanche, et mieux encore de la matière connue sous le nom de *blanc de baleine*. Sa cassure est esquilleuse.

Il raye le verre, mais faiblement. J'ai trouvé sa pesanteur spécifique égale à 2,970.

Sa ténacité est très-grande. Pour écraser l'échantillon que je devais analyser, j'ai dû me servir d'un marteau assez lourd et d'une petite enclume d'acier; mais, dès que le volume des fragments a été suffisamment réduit pour que je pusse continuer leur trituration dans un mortier d'agate, j'ai éprouvé bien moins de résistance; la poudre du minéral, humectée de quelques gouttes d'eau, passait à un état de division extrême, et délayée dans une grande quantité d'eau pure, elle restait en suspension pendant plusieurs heures.

Chauffé dans le tube fermé, ce Jade ne change pas d'aspect et ne dégage pas d'eau.

A la flamme du chalumeau, il bouillonne et fond lentement en un émail blanc de lait.

Le borax le dissout sans se colorer; le sel de phosphore le décompose et laisse un squelette de silice.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas d'une manière sensible.

Analyse.

Comme je m'étais servi de pièces d'acier pour broyer ce minéral, il était nécessaire, avant de commencer l'analyse, de séparer le fer qui devait y être mélangé. En conséquence, la poudre de jade a été mise en digestion dans l'a-

cide chlorhydrique faible qui a dissous une quantité notable de fer; cette poudre a ensuite été lavée, chauffée au rouge et pesée.

La matière a été fondue avec du carbonate et de l'hydrate de potasse; la masse fondue a été reprise par l'eau et par l'acide chlorhydrique en excès; la dissolution fortement acide a été évaporée à siccité, et la silice séparée par la méthode ordinaire.

La liqueur séparée de la silice a été sursaturée à chaud par le carbonate potassique et évaporée à siccité. La masse sèche a été reprise par l'eau bouillante. Il est resté un dépôt insoluble qui a été recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude (A).

La liqueur alcaline séparée de ce dépôt a été sursaturée par l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque versée dans cette liqueur n'a donné lieu à aucune formation de précipité; il en a été de même avec l'oxalate d'ammoniaque. Le phosphate sodique seul y a fait naître un dépôt peu considérable de phosphate magnésique.

Le dépôt insoluble (A) a été dissous dans l'acide chlorhydrique faible; à cette dissolution j'ai ajouté de l'acide sulfurique : il s'est formé immédiatement un précipité de sulfate calcique; j'ai ajouté de l'alcool faible à la liqueur pour rendre la précipitation plus complète, et j'ai séparé, par la filtration, le sulfate calcique insoluble. Ce sel a servi à déterminer la proportion de chaux contenue dans le minéral analysé.

La liqueur séparée du sulfate calcique ne contenait plus que des chlorures et des sulfates magnésique et ferreux. Elle a été évaporée à siccité et le résidu salin introduit dans un creuset de platine pour être chauffé au rouge-cerise. Les acides chlorhydrique et sulfurique en excès ont été ainsi volatilisés; il est resté du sulfate magnésique anhydre dont le poids a servi à déterminer la proportion de la magnésie. Ce sel avait une teinte de rouille bien marquée. Il s'est dissous dans l'eau rapidement en laissant une petite quantité

d'acide ferrique insoluble que j'ai dû retrancher du poids trouvé pour le sulfate magnésique.

$0^{gr},7560$ ont donné :

		En 10000es.		Oxygène.	Rapports.
Silice..........	0,4420	0,5846		0,3037	9
Chaux..........	0,0912	0,1206		0,0339	1
Magnésie........	0,2048	0,2709	0,1048	0,1074	3
Oxyde ferreux....	0,0087	0,0115	0,0026		
	0,7467	0,9876			

$0^{gr},8600$ ont donné :

		En 10000es.		Oxygène.	Rapports.
Silice..........	0,4990	0,5802		0,3014	9
Chaux..........	0,1017	0,1182		0,0332	1
Magnésie........	0,2339	0,2719	0,1052	0,1077	3
Oxyde ferreux....	0,0097	0,0112	0,0025		
	0,8443	0,9815			

Dans chacune de ces analyses, les quantités d'oxygène de la chaux, de la magnésie et de la silice sont entre elles comme les nombres 1, 3, 9; c'est précisément la composition de la trémolite (amphibole blanc) à laquelle on a assigné la formule

$$\dot{C}a\ \dddot{S}i + \dot{M}g^3\ \dddot{S}i^2.$$

C'est aussi à cette espèce que le jade me paraît devoir être réuni.

J'ai cru convenable de soumettre à une analyse comparative, en suivant exactement la même méthode, un échantillon de trémolite de Saint-Gothard, en cristaux incolores, très-nets et associés à la dolomie saccharoïde. J'avais eu soin de faire digérer la poudre de cette substance dans l'acide chlorhydrique faible pour enlever la dolomie qui s'y trouvait engagée.

J'ai trouvé cet échantillon composé ainsi qu'il suit :

			Oxygène.	Rapports.
Silice............	0,5807		0,3017	9
Chaux............	0,1299		0,0365	1
Magnésie.........	0,2446	0,0947	0,0988	3
Oxyde ferreux......	0,0182	0,0041		
	0,9734			

M. Rammelsberg a publié en 1843 (*Recueil d'Analyses*, Ier supplément) l'analyse qu'il a faite d'un échantillon de jade (néphrite) de Turquie : la couleur de cet échantillon n'est pas décrite. Il a trouvé pour sa composition :

			Oxygène.	Rapports.
Silice	0,5468		0,2841	2
Chaux	0,1606	0,0451		
Magnésie	0,2601	0,1006	0,1537	1
Oxyde ferreux	0,0215	0,0049		
Oxyde manganeux	0,0139	0,0031		
Perte au feu	0,0068			
	1,0097			

M. Rammelsberg en tire la formule

$$(\dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Mn})^3 \dddot{Si}^2$$

et fait observer que cette composition est celle de l'*augite* (pyroxène).

Dans l'analyse de M. Rammelsberg, il manque un peu de silice pour que le rapport de 1 à 2 soit exact : dans les miennes, au contraire, si l'on cherche à établir ce même rapport, on trouve que la silice est un peu en excès. Je dois encore rappeler ici que M. G. Rose, dans un Mémoire inséré aux *Annales des Mines*, tome I, 3e série, a développé les motifs qui lui semblent nécessiter la réunion en un seul groupe minéralogique de l'amphibole, du pyroxène, de l'hypersthène et du diallage. La composition de toutes ces substances peut, en effet, être représentée par la formule générale

$$\dot{r}^3 \dddot{Si}^2;$$

elles ne se distinguent entre elles que par certains caractères de forme extérieure et de structure qui semblent devoir être attribués aux circonstances de pression et de température qui ont présidé à leur formation, plutôt qu'à des différences appréciables dans la combinaison de leurs éléments.

Ainsi que j'ai cherché à le démontrer, le jade oriental,

par sa composition, sa pesanteur spécifique, sa dureté, sa fusibilité, et par l'ensemble de ses caractères, me semble devoir prendre place dans ce même groupe minéralogique. L'espèce dont il se rapproche le plus est la *trémolite*. Si l'on adopte cette opinion, le jade oriental sera désormais classé dans les collections sous le nom de *trémolite compacte*.

A l'époque où j'ai terminé ce travail dont la publication a été retardée de plus de huit mois, je ne connaissais pas les analyses récentes de M. Schaffhaütl sur le Jade. Je les trouve insérées au 2e supplément du *Recueil d'Analyses* de M. Rammelsberg. Les résultats obtenus par M. Schaffhaütl diffèrent très-peu de ceux que j'ai consignés ci-dessus. La concordance de ces diverses analyses me semble venir encore à l'appui de mes conclusions sur la nature et sur le classement du minéral qui fait l'objet de cette Notice.

SUR L'ORIGINE ÉLECTRIQUE DE LA CHALEUR CHIMIQUE;

PAR M. JAMES P. JOULE.

(Lond. Edinb.; *Philos. Magazine*, 3e série.)

Dans un Mémoire que je lus le 2 novembre dernier devant la Société littéraire et philosophique de cette ville, j'essayai de rendre compte de la chaleur développée par la combustion de certains corps, d'après l'hypothèse qu'elle provient de la résistance au mode de conductibilité de l'électricité, entre l'oxygène et les combustibles au moment de leur union. Sous ce point de vue, j'ai montré que dans ce phénomène la chaleur, développée par l'union de 2 atomes, est proportionnée à la force électomotrice du courant

qui passe entre eux, ou, en d'autres termes, à l'intensité de leur affinité chimique.

Dans le Mémoire actuel, je donne les résultats de mes propres expériences, mais je crains que, par suite de la simplicité de mon appareil, mes nombres ne soient audessous du vrai. En les comparant cependant avec les expériences de Dulong, qui ont été si bien calculées pour éviter toute perte de chaleur, j'ai vu qu'elles se rapportaient avec les résultats de cet habile expérimentateur, de manière à prouver que la méthode que j'ai adoptée [d'opérer la combustion dans l'intérieur de deux vases (jarres) de verre, tandis que la chaleur développée était mesurée par l'eau placée entre elles] n'était pas indigne de fixer l'attention. Je donne, dans le tableau suivant, les résultats des expériences de Dulong réduites en degrés Fahrenheit :

QUANTITÉS converties en protoxyde.	RÉSULTATS de Dulong.	MES PROPRES expériences.	RÉSULTATS théoriques.	RÉSULTATS théoriques corrigés.
	o	o	o	o
40 grains de potassium.	"	17°,06	21,47	"
33 grains de zinc......	10,98	11,03	13,83	11,01
28 grains de fer.......	9,00	9,48	12,36	8,06
31,6 grains de cuivre..	5,18	"	9,97	5,97
1 grain d'hydrogène..	8,98	8,36	10,47	10,40

Dans ce tableau, il est question d'un métal, le cuivre, que je n'avais pas traité dans mon premier Mémoire; il sera donc convenable d'expliquer comment on a obtenu ces résultats théoriques.

On plongea des fils de platine dans une solution saturée de sulfate d'oxyde de cuivre. Ils furent successivement réunis avec les pôles de piles voltaïques consistant en divers nombres de paires de Smée. En employant deux paires, je n'avais ni courant ni décomposition; mais avec trois, il y

avait des effets électriques, l'oxygène étant développé par le positif, et le cuivre étant déposé sur l'électrode négatif. La proportion du courant passé par trois ou quatre paires était d'environ 1 : 4. Par conséquent, 2 $\frac{2}{3}$ paires sont égales à la résistance de l'électrolisis de sulfate d'oxyde de cuivre.

Mon degré d'électricité est la quantité nécessaire pour électroliser 1 équivalent exprimé en grains, comme 9 grains d'eau, etc.

A présent, si je calcule comme je l'ai fait dans mon premier Mémoire pour le zinc, le fer et l'hydrogène, je dois conclure que l'électricité, égale en intensité à celle des 2 $\frac{2}{3}$, passe entre l'oxygène et le cuivre lorsqu'ils sont unis par la combustion. Mais une paire de la batterie de Smée peut produire une électricité d'une telle intensité, qu'un degré de celui-ci (1) peut développer 3°,74 de chaleur, et, en multipliant par 2$\frac{2}{3}$, nous aurons 9°,97 comme quantité de chaleur développée par un degré d'électricité de 2$\frac{2}{3}$ fois cette intensité : 9°,97 est, par conséquent, le résultat théorique, si nous supposons que l'intensité nécessaire pour surmonter la résistance de l'électrolisis du sulfate d'oxyde de cuivre est égale à l'intensité du courant qui s'élève de l'union de l'oxygène et du cuivre en combustion.

Cependant, depuis les expériences de Daniell, il y a raison de penser que ce n'est pas le cas, mais que cette partie de l'*intensité* d'un courant engagé pour électroliser ces corps composés est employée à séparer l'acide de la base avant d'agir simultanément à la décomposition de ce dernier. Malheureusement, nous n'avons pas pu faire d'expérience directe à l'appui de ce fait, parce que les oxydes ne sont pas par eux-mêmes, dans des températures ordinaires,

---

(1) J'ai reconnu que le professeur Daniell avait prouvé le fait remarquable, que durant l'électrolisis de l'acide sulfurique délayé, un quart de l'acide équivalent s'en allait avec l'oxygène à l'électrode positif. Par conséquent, le résultat théorique corrigé est de 10,47 ; un quart de la chaleur développée par l'union de l'eau et de l'acide sulfurique égale environ 9,47.

conducteurs de l'électricité voltaïque et refusent, par conséquent, d'abandonner leurs éléments. Mais si, d'après les principes de la théorie, nous établissons que la chaleur, développée par la combinaison d'un équivalent avec un autre, est une mesure de l'intensité du courant électrique qui passe entre eux en même temps, nous aurons les moyens d'éliminer la force électromotive employée autrement qu'en séparant les éléments des oxydes.

Je suppose qu'il y a trois forces dans l'opération dont deux contre, et une pour un courant engagé à électroliser la solution du sulfate d'un oxyde métallique. Les deux premières sont les affinités des éléments de l'oxyde, et celui de l'oxyde pour l'acide sulfurique; et la troisième, qui est dans une direction contraire aux deux autres et généralement moindre, est l'affinité de l'eau pour l'acide sulfurique. Nous éliminerons les deux dernières forces comme il suit :

1°. *Pour le zinc.* — Je trouve que 41 grains ou 1 équivalent d'oxyde de zinc développent 2°,82 lorsqu'ils sont dissous dans l'acide sulfurique délayé. Cette quantité de chaleur, due à l'intensité du courant résultant de la différence des affinités de l'acide sulfurique et des oxydes de zinc et de l'hydrogène, laisse, lorsqu'elle est soustraite de 13°,83 et 11°,01, le résultat théorique corrigé que j'ai donné dans la quatrième colonne du tableau.

2°. *Pour le fer.* — L'oxyde noir est dissous avec une telle difficulté par l'acide sulfurique délayé, que la chaleur qu'il développe peut être difficilement mesurée. Cependant la dissolution de l'hydrate est aisément effectuée; la quantité de chaleur produite comme équivalent est de 2°,74. Mais nous arriverions sans doute plus près de la vérité en soustrayant de la chaleur développée par la dissolution du fer dans l'acide sulfurique délayé, la portion qui est due à l'oxydation du fer. De cette manière, j'ai 5°,2 = 4°,3, quantité due à la solution du protoxyde de fer dans l'acide

sulfurique délayé. Celle-ci, lorsqu'elle est soustraite de 12°,36, laisse 8°,06, résultat théorique corrigé.

3°. *Pour le cuivre.* — Le protoxyde de cuivre ne se dissout pas promptement dans l'acide sulfurique délayé. Toutefois, en tenant la température de l'atmosphère environnant égale à celle du liquide, j'obtiens pour équivalent de l'oxyde, 4 degrés, résultat sur lequel on peut, je pense, se fier. En en soustrayant 9°,97, on obtient 5°,97.

4°. *Pour l'hydrogène.* — Il a besoin de peu de corrections. Le liquide employé dans les expériences pour s'assurer de la résistance à l'électrolisis de l'eau était mêlé avec une petite quantité seulement d'acide sulfurique. Par conséquent, il y avait abondance d'atomes d'eau ou non combinés, ou seulement légèrement attachés à l'acide, prêts à abandonner leurs éléments au courant avec peu ou pas de résistance additionnelle occasionnée par leur présence.

En examinant le tableau, on verra que les résultats théoriques corrigés s'accordent très-bien avec les expériences de Dulong et avec les miennes; ils s'accordent positivement dans le cas du zinc. Le fer donne des résultats qui ne sont pas tout à fait aussi satisfaisants; mais nous devons nous rappeler qu'il est converti par la combustion en oxyde magnétique et qu'il doit y avoir, par conséquent, quelque correction à cause de la chaleur développée par l'union du protoxyde avec l'oxygène qu'il est très-difficile d'empêcher entièrement. Le potassium a donné théoriquement et pratiquement des résultats aussi semblables qu'il était possible de les attendre, si on considère le procédé compliqué par lequel on a obtenu les premiers et la difficulté pratique des derniers. Quant à l'hydrogène, nous pouvions prévoir que la théorie dépasserait l'expérience, car la résistance à l'électrolisis de l'eau paraît généralement plus grande qu'elle ne l'est réellement, à cause de l'état particulier que le platine développant l'hydrogène est disposé à prendre, et qui a pour effet d'accroître la valeur théorique.

Outre les corrections aux résultats théoriques que j'ai indiqués, je pense qu'il pourrait encore en exister une faible à cause de la lumière qui se développe avec tant d'abondance dans quelques cas de combustion. Il était important de s'assurer si dans les évolutions de la lumière se trouvait absorbé 1 équivalent de chaleur. Dans ce but, j'ai fait une longue série d'expériences avec l'appareil voltaïque en comparant la chaleur qui se développe lorsqu'il n'y a pas l'action de la lumière, avec celle qui se développe lorsque les fils sont chauffés à blanc.

La moyenne de douze expériences m'a montré que la chaleur développée par une certaine quantité de fils plongés dans l'eau est, pour une quantité donnée de courant et pour une longueur de temps donnée, 24°,75, et la moyenne de seize expériences, dans lesquelles un fil de platine, renfermé dans un tube de verre environné d'eau, fut chauffé de manière à donner une quantité de lumière égale à celle produite par une chandelle ordinaire, m'a donné 24°,4 pour la quantité de chaleur, les résistances et la quantité du courant étant les mêmes que dans l'expérience précédente. Ces expériences semblent indiquer qu'il y a de la chaleur de perdue lorsque la lumière est développée, mais à un degré si léger, que mes expériences sur la chaleur de la combustion n'ont pas besoin, pour cela, d'être corrigées. Les expériences de Dulong ont été exécutées dans une boîte de cuivre qui, étant complétement opaque, obviait complétement à cette source d'erreur.

Je conçois que l'exactitude de l'idée avancée par Davy, à ce que je crois, est mentionnée ensuite plus positivement par M. Berzelius, savoir : que la chaleur de la combustion est un phénomène électrique actuellement suffisamment évident. Nous avons montré également que la chaleur s'élève aussi de la résistance à la conduite de l'électricité entre les atomes des combustibles et l'oxygène au moment de leur

union. Quant à la nature de cette résistance, nous l'ignorons encore.

J'ai commencé il y a quelque temps des recherches sur la chaleur produite par l'union de l'acide sulfurique avec la potasse, la soude et l'ammoniaque. Cette question est plus difficile que je ne m'y attendais, et mes expériences ne sont pas encore assez complètes pour les présenter à la Société. J'espère, dans un prochain Mémoire, étendre mes recherches et montrer aussi la relation de la chaleur latente avec l'intensité électrique.

SUR LA DISSOLUTION DE L'OXYGÈNE DANS LA LITHARGE EN FUSION, et sur quelques circonstances qui accompagnent la production de la litharge dans la coupellation en grand;

PAR M. FÉLIX LEBLANC.

On sait que la coupellation qui s'exécute dans les usines à plomb est une opération qui a pour but de séparer l'argent du plomb en éliminant ce dernier métal à l'état d'oxyde. La coupellation en grand ou affinage, comme on l'appelle dans quelques usines, diffère de la coupellation que l'on exécute dans les laboratoires d'essais en ce que la litharge ou protoxyde de plomb formé par l'action de l'oxygène atmosphérique sur le plomb en fusion à une température élevée, au lieu d'être éliminée par imbibition dans la matière de la coupelle, s'écoule au dehors du fourneau, au fur et à mesure de sa production, à la faveur d'une rigole que l'on entretient constamment au niveau du bain : c'est la voie de la litharge. La substance qui compose la coupelle du fourneau doit, autant que possible, résister à l'imbibition ou à l'action dissolvante de la litharge en fusion.

L'oxygène atmosphérique est projeté à la surface du bain par un courant d'air forcé.

Durant un séjour que j'ai fait récemment à Poullaouen, j'ai eu l'occasion d'assister à plusieurs opérations d'affinage de plomb argentifère, et de recueillir quelques observations qui ne sembleront peut-être pas dénuées d'intérêt scientifique (1).

On sait que la litharge, pour être acceptée par le commerce, doit offrir certaines propriétés qu'on peut jusqu'à un certain point développer à volonté en dirigeant convenablement la durée du refroidissement de la litharge qui s'écoule du four. On sait que la litharge refroidie promptement est jaune ou jaune-verdâtre, et que la litharge refroidie lentement dans les circonstances indiquées par M. Fournet, change de structure, de couleur, et acquiert les propriétés qui la font généralement rechercher par le commerce.

C'est à l'étude des modifications physiques et chimiques qui président à cette transformation, que je me suis attaché; j'ai entrepris dans ce but quelques expériences que l'on trouvera plus bas et qui sont, à ce qu'il me semble, de nature à modifier l'opinion que l'on s'était formée sur ces phénomènes.

M. Fournet admet, en effet, que la litharge en fusion peut absorber de l'oxygène en se suroxydant, et cela à une température plus élevée que celle de la décomposition du minium. Ce savant admet que les litharges rouges recherchées par le commerce doivent leurs propriétés à un excès d'oxygène.

(1) A Poullaouen, l'opération de l'affinage s'exécute ordinairement sur 10000 kilogrammes de plomb environ. Au bout de huit à dix heures, la fusion est ordinairement complète, et l'on commence l'écumage du bain; bientôt après on donne le vent, et l'écoulement des *abstrichs* ou litharges noires commence; c'est du protoxyde de plomb mêlé d'oxysulfures. La durée de l'écoulement des litharges noires varie avec le degré de pureté du plomb; elle peut atteindre seize ou vingt heures avant que l'on commence à recueillir des litharges marchandes.

La durée totale de l'opération pour un affinage de 10 000 kilogrammes est de quarante-huit ou cinquante heures.

L'opinion de M. Fournet n'a pas été partagée par M. Thenard; cet illustre chimiste a repoussé l'hypothèse de la suroxydation du plomb, à la température des fourneaux de coupelle, et a regardé comme possible une dissolution de l'oxygène dans la litharge analogue à celle de ce même gaz dans l'argent fondu. Cet oxygène s'unirait au protoxyde de plomb lorsque le refroidissement est lent, et se dégagerait lorsque le refroidissement est rapide.

M. Pernolet, directeur actuel des mines et usines de Poullaouen et Huelgoat, avait déjà remarqué que la litharge en fusion tenait un gaz en dissolution en proportions variables suivant la période de l'opération, et que ce gaz tendait à se dégager au moment de la solidification. Les facilités qu'il a bien voulu m'accorder m'ont permis de recueillir avec précaution de la litharge à différents degrés de pureté et à divers états; j'ai de plus recueilli et analysé les gaz lorsqu'il s'en est dégagé. Ces expériences confirment pleinement les prévisions de M. Thenard, en ce qui concerne la dissolution de l'oxygène : car le gaz recueilli m'a présenté les propriétés de l'oxygène presque pur; l'analyse y a indiqué de 82 à 90 pour 100 d'oxygène. On ne saurait affirmer que la proportion d'azote ne tînt pas à la présence accidentelle d'un peu d'air; en effet, en répétant l'expérience dans les mêmes conditions sur de l'argent provenant de la coupelle de raffinage, je n'ai pas trouvé au delà de 90 pour 100 d'oxygène absorbable par le phosphore à chaud.

La quantité d'oxygène dissoute dans un poids donné de litharge est trop considérable pour avoir admettre que l'argent contenu dans la litharge soit le dissolvant de ce gaz; cette proportion n'est pas moindre de 50 centimètres cubes par kilogramme, malgré les pertes inséparables du mode d'opération. Or, les dernières litharges, et les plus riches, ne contiennent pas au delà de 0,001 à 0,0015 d'argent : ce sont celles qui précèdent l'éclair.

Il me paraît donc établi que la litharge, matière inoxydable à la température du four, peut, sous l'influence d'un courant d'air, dissoudre de l'oxygène à la manière de l'argent, et qu'elle se comporte à la façon de la plupart des liquides mis en contact avec les gaz.

Les litharges noires ou impures sont, d'après mes expériences, impropres à dissoudre du gaz; du moins la quantité trouvée a été si faible, qu'il est permis de la considérer comme accidentelle : l'analyse y a d'ailleurs indiqué l'oxygène et l'azote à peu près dans les rapports qui constituent l'air. Cette circonstance ne surprendra pas, si l'on réfléchit que cette litharge renferme des éléments sulfurés oxydables.

La dissolution de l'oxygène dans un liquide en fusion ignée et sans action chimique sur ce gaz doit-elle être considérée comme un phénomène général, ou seulement restreint à la litharge et à l'argent? C'est une question que les expériences que je me propose d'aborder pourront peut-être résoudre. Ce phénomène se lie peut-être à des questions élevées de géologie, et mérite par conséquent une étude attentive.

Pour ne pas sortir du sujet de cette Note, je me bornerai à examiner maintenant ce qui se passe au sein des masses de litharge fondue à leur sortie du four, et à discuter le rôle que peut jouer l'oxygène emprisonné dans ces masses qui se solidifient, et finissent par changer peu à peu de structure interne.

A Poullaouen les litharges, à leur sortie du fourneau, et lorsqu'elles ont acquis un degré de pureté suffisant, sont recueillies dans des pots en fer de forme conique et de la capacité de 30 litres environ. La litharge ne tarde pas à se solidifier à la surface, et offre alors une couleur jaune ou jaune-verdâtre. Au bout de quelques heures, quelquefois au bout d'une demi-heure, la masse se brise, se fendille en tous sens, et on la voit s'épanouir en une masse friable, cristal-

line et possédant une couleur rouge prononcée; la croûte, qui s'est solidifiée brusquement, conserve seule sa couleur et sa cohérence. La litharge rouge qui est triée avec soin est seule marchande; la litharge jaune est mise à part et destinée à être révivifiée.

Quelquefois le phénomène se passe d'une façon plus brusque : il survient une sorte d'explosion qui sépare d'abord la masse conique de litharge en plusieurs gros blocs; en même temps, il y a projection d'une certaine quantité de litharge demeurée encore liquide ou pâteuse à l'intérieur.

Il me semble assez probable que l'oxygène emprisonné pendant la solidification joue un rôle mécanique dans le phénomène de l'exfoliation de la litharge (1).

Il est à propos de faire remarquer que toutes les circonstances qui tendent à diminuer la vitesse de refroidissement et de solidification de la litharge tendent aussi à augmenter la proportion de litharge rouge formée. Lorsqu'on coule dans des vases de trop faible capacité, la litharge refroidie trop brusquement reste jaune, et il n'y a pas exfoliation.

M. Fournet admet que la litharge rouge contient plus d'oxygène que la litharge jaune, et qu'elle doit sa coloration à une certaine proportion de minium. Plusieurs échantillons lui ont offert une proportion de minium non douteuse.

M. Thenard et la plupart des chimistes attribuent aussi la coloration des litharges marchandes à la présence d'un peu de minium.

Sans vouloir nier que la litharge refroidie lentement ne puisse, dans certaines circonstances, absorber de l'oxygène et donner naissance à du minium, fait qui est bien constaté, je crois néanmoins être arrivé à démontrer qu'il faut chercher une autre explication au phénomène de l'exfoliation des masses de litharge et à la production de la litharge rouge.

---

(1) Les premiers pots de litharge recueillis ne s'exfolient pas toujours; néanmoins, j'ai constaté qu'ils renferment quelquefois de l'oxygène gazeux, quoiqu'en petite quantité.

Voici sur quelles expériences je crois pouvoir appuyer cette assertion :

1°. La litharge rouge que j'ai examinée n'a pas dégagé d'oxygène par la chaleur ;

2°. Cette même litharge, examinée avec beaucoup de soin par l'acide nitrique pur, ne m'a pas fourni d'oxyde puce : une trace de minium, ajouté à de la litharge jaune, et ne modifiant pas sensiblement sa teinte, pouvait être découverte dans les mêmes circonstances ;

3°. La litharge rouge, chauffée à une température où elle n'a pas dégagé d'oxygène, et versée brusquement dans l'eau, est devenue jaune.

L'expérience montre que ces variations de structure et de coloration de la litharge, suivant les circonstances de température qui accompagnent sa production, ne tiennent pas à des changements dans la composition chimique, mais bien à des modifications par isomérie ou dimorphisme, comparables à celles qui différencient l'acide arsénieux vitreux et l'acide arsénieux opaque, le sucre d'orge et le sucre candi, l'iodure rouge et l'iodure jaune de mercure, etc.

Ces modifications dans la structure et la couleur du protoxyde de plomb sont en relation avec la densité des divers échantillons, d'après les expériences que j'ai faites. La litharge rouge exfoliée est moins dense que la litharge jaune cristallisée. On trouvera dans mon Mémoire les chiffres qui se rapportent aux expériences variées faites dans cette direction.

En résumé, les faits consignés dans cette Note me paraissent établir :

1°. Que l'oxygène peut se dissoudre dans la litharge en fusion, comme il se dissout dans l'argent, et qu'il ne constitue pas une combinaison suroxydée : l'azote s'y dissout *peut-être* lui-même en faible proportion ;

2°. Qu'il n'existe entre la litharge jaune et la litharge rouge que des différences physiques de structure, de cou-

leur et de densité, qui n'altèrent en rien la composition chimique. Ces différentes variétés peuvent être produites à volonté par voie sèche, suivant les circonstances de température et de vitesse de refroidissement.

RECHERCHES

Sur le développement de la substance minérale dans le système osseux du porc;

PAR M. BOUSSINGAULT.

§ I. — Dans les recherches que j'ai entreprises sur la production de la graisse dans les animaux, j'ai eu l'occasion de recueillir des données assez précises sur le développement du système osseux; ce sont les observations que j'ai faites sur ce sujet que je me propose d'exposer dans ce Mémoire. J'examinerai d'abord quelle est la quantité et la nature des substances minérales contenues dans le squelette du porc de même origine, à différents âges, et ensuite si la nourriture exclusive aux pommes de terre suffit pour fournir les éléments indispensables à la formation des os.

§ II. — *Os d'un porc nouveau-né.*

Ce porc pesait immédiatement après sa naissance.	650^{gr},00
Son squelette, desséché à l'air	48,25
Les cendres du squelette	20,73

Les cendres, bien calcinées et d'un blanc parfait, ont donné à l'analyse :

Chaux unie à de l'acide phosphorique	46,7	49,3
Chaux unie à l'acide carbonique	2,6	
Magnésie	5,2	
Sels alcalins	0,4	
Acide carbonique (1)	0,1	
Acide phosphorique	45,0	
	100,0	

(1) C'est l'acide carbonique dosé; mais une partie de cet acide avait été chassée par la calcination.

$46^{gr},7$ de chaux prendraient 39 grammes d'acide phosphorique pour constituer le phosphate $3CaO\,P^2O^5$. La magnésie, qui paraît être à l'état de phosphate dans la cendre d'os examinée, serait unie à 6 grammes d'acide phosphorique, formant ainsi $3\,MgP^2O^5$. Restituant à la chaux, qui faisait évidemment partie d'un carbonate, l'acide carbonique expulsé pendant l'incinération, on aurait pour la composition de la matière terreuse du squelette du jeune porc :

Phosphate sesquicalcique........	84,1
Sous-phosphate de magnésie.....	11,0
Carbonate de chaux.............	4,5
Sels alcalins..................	0,4
	100,0

§ III. — *Os d'un porc âgé de huit mois, pesant* $60^k,55$.

Ce porc (n° 1) avait été élevé avec la nourriture normale. Les os, dégraissés par l'ébullition et essuyés, ont pesé $3^k,87$. Par suite d'une dessiccation à l'air, ce poids s'est réduit à $2^k,901$.

Pour arriver à la connaissance de la proportion de cendres, on a pesé séparément les principales parties du squelette, telles que les os de la tête, des pieds, de la colonne vertébrale, les côtes, etc. Ensuite on a incinéré des quantités proportionnelles de ces diverses parties qui ont produit :

Les os de la tête......	47,4	pour 100 de cendres.
Les côtes.............	43,3	
La colonne vertébrale.	36,6	
Les tibias, etc.......	49,8	

Les différentes parties du squelette séché à l'air ont pesé :

Os de la tête........	653 grammes, contenant	310 grammes de cendres.
Côtes...............	276	120
Vertèbres...........	455	167
Tibias, etc.........	1517	756
	2901	1353

Ces cendres, broyées intimement et chauffées de nouveau, ont fourni à l'analyse :

Chaux unie à de l'acide phosphorique..	49,94
Chaux unie à l'acide carbonique.......	2,00
Magnésie..........................	1,70
Sels alcalins.........................	1,57
Acide carbonique.....................	1,13
Acide phosphorique..................	42,66
	100,00

Cette cendre, traitée par l'acide acétique, ne perd pas de magnésie; l'acide dissout de la chaux et une trace de phosphate de chaux.

On peut en représenter la composition par :

Phosphate sesquicalcique......	91,3
Sous-phosphate de magnésie...	3,6
Carbonate de chaux...........	3,6
Sels alcalins.................	1,5
	100,0

§ IV. — *Os d'un porc âgé de onze mois et demi* (n° 2).

Lors de l'abattage du n° 1, le porc n° 2 a pesé 60 kilogrammes. Après 93 jours d'un régime durant lequel il a été consommé 544 kilogrammes de pommes de terre, son poids s'est élevé à $67^k,24$. Le squelette dégraissé par l'ébullition, et desséché à l'air, a pesé $3^k,407$; il renfermait $1^k,586$ de cendres, qui ont donné à l'analyse :

Chaux unie à de l'acide phosphorique...	51,1
Chaux unie à l'acide carbonique.........	1,9
Magnésie............................	1,8
Sels alcalins..........................	0,4
Acide carbonique (1)..................	"
Acide phosphorique....................	44,8
	100,0

composition qui peut s'exprimer par :

Phosphate sesquicalcique.......	92,4
Sous-phosphate de magnésie....	3,8
Carbonate de chaux............	3,4
Sels alcalins..................	0,4
	100,0

Les résultats bruts de ces analyses de cendres d'os sont :

(1) La totalité de l'acide carbonique avait été expulsée par la calcination.

Composition de la cendre d'os des porcs.

	Nouveau-né.	Agé de huit mois.	Agé de onze mois et demi.
Chaux..................	49,1	51,8	53,0
Magnésie...............	5,2	1,7	1,8
Acide phosphorique......	45,0	43,7	44,8
Acide carbonique........	"	1,2	"
Sels alcalins............	0,4	1,6	0,4
	100,0	100,0	100,0

Si nous recherchons maintenant quel a été l'accroissement dans le poids du squelette, nous constatons les résultats suivants :

DÉSIGNATION DES PORCS.	POIDS des porcs.	SQUELETTE séché à l'air.	POIDS des cendres.	ACIDE phosphorique.	CHAUX.
Nouveau-né..........	k 0,65	gr 48	gr 21	gr 9	gr 10
N° 1. Agé de huit mois.	60,55	2901	1353	591	701
Assimilation en 8 mois	59,95	2853	1332	582	691
Assimilation par jour.	"	11,7	5,5	2,4	2,8
N° 2. Agé de onze mois et demi..........	67,24	3407	1586	711	841
Assimilat. en 93 jours.	6,69	554	254	129	150
Assimilation par jour.	"	6	2,6	1,4	1,6

On voit, comme on pouvait s'y attendre, que le développement du système osseux a surtout été très-rapide dans les huit mois qui ont suivi la naissance, et qu'ensuite l'assimilation des principes terreux des os s'est considérablement ralentie. Dans la première période, la nourriture variée et abondante renfermait bien au delà des quantités d'acide phosphorique et de chaux qui ont été fixées dans l'organisme; mais il n'en a plus été ainsi dans la période suivante, durant laquelle le porc a été soumis au régime des pommes de terre. En effet, ces tubercules contenaient 0,01 de cendres dans lesquelles, d'après l'analyse, il entrait pour 100 :

Acide phosphorique	11,3
Chaux	1,8
Magnésie	5,4
Acide sulfurique, potasse; soude, etc.	81,5
	100,0

Ainsi, dans les 544 kilogrammes de pommes de terre consommées en 93 jours, il y avait $5^{k},44$ de substances minérales contenant :

	Acide phosphorique.	Chaux.
	$615^{gr},0$	$98^{gr},0$
Or, il y a eu de fixé	129,0	150,0
Différences	+ 486,0	— 52,0

On rencontre donc, dans les os formés durant les 93 jours de régime exclusif, 52 grammes de chaux de plus qu'il n'en n'existait dans les pommes de terre consommées. Cette différence est plus considérable encore si, comme on doit le faire, on tient compte de la chaux qui se trouvait dans les déjections.

Les excréments rendus par le porc n° 2 pendant les 93 jours pesaient, après dessiccation, $16^{k},6$. L'examen chimique qui en a été fait a montré qu'il y avait dans ces matières 0,013 de chaux, ce qui porte la totalité de cette terre dans les déjections à 216 grammes; de sorte que la chaux, assimilée ou excrétée par le porc en 93 jours, s'est élevée à 268 grammes, quoique la nourriture consommée dans le même temps n'en renfermât que 98 grammes.

Ce résultat aurait lieu de surprendre, si l'on ne savait que l'eau dont on a fait usage pour délayer les pommes de terre n'est pas exempte de chaux. Cette eau, analysée, a donné pour 100 000 parties :

Carbonate de chaux	35,3	= chaux... 19,9
Carbonate de magnésie	3,7	
Sulfate de magnésie	11,8	
Sulfate de soude	20,2	
Sel marin	6,9	
Silice	2,0	
Phosphates de chaux et de fer	Traces.	
Matières organiques; carbonate d'ammoniaq.; acide carbonique libre	Indéterminés.	
	78,9	

Dans les 93 jours, le porc n° 2 a pris 900 litres d'eau renfermant, d'après l'analyse précédente, 179 grammes de chaux, qui, ajoutés aux 98 grammes qui étaient dans la nourriture, forment 278 grammes pour la quantité de chaux ingérée pendant la durée du régime.

	gr
Chaux ingérée avec l'aliment	277,0
Chaux fixée dans les os ou rendue avec les excréments.	268,0
Différence	9,0

Il y a presque égalité; la différence provient probablement des erreurs inévitables dans une expérience de cette nature. Cependant le sens de cette différence peut s'expliquer en partie, d'abord parce qu'il y a évidemment de la chaux fixée autre part que dans le système osseux, et ensuite parce que l'urine de porc qui n'a pas été dosée, n'en est pas absolument privée.

On voit, par ce qui précède, que les substances salines dissoutes dans l'eau sont intervenues dans l'alimentation qui, sans leur concours, aurait été insuffisante, puisque les pommes de terre ne contenaient pas, à beaucoup près, la dose de chaux nécessaire à la formation des os. On connaît d'ailleurs, par les intéressantes recherches de M. Chossat, les effets que produit un aliment qui ne renferme pas assez de matière calcaire, et il est très-vraisemblable que si le porc n° 2 eût été rationné avec des tubercules délayés dans de l'eau distillée, il eût éprouvé tous les inconvénients qui se manifestent dans cette circonstance; très-probablement aussi, qu'il n'aurait pas été possible de nourrir un porc, comme je l'ai fait, uniquement avec des pommes de terre, pendant 205 jours.

Dans une autre occasion (1), j'ai cherché à fixer l'attention sur l'influence indirecte qu'ont nécessairement sur la culture les matières dissoutes dans les eaux dont s'abreuvent les animaux d'une ferme, en montrant que, par cette voie,

(1) *Économie rurale,* tome II, page 252.

il arrive aux fumiers une quantité assez considérable de substances salines. L'analyse de l'eau qui alimente les abreuvoirs de Béchelbronn me permet aujourd'hui de discuter cette question avec des données plus positives.

Les animaux élevés ou entretenus dans notre domaine peuvent représenter 100 têtes de bétail. En évaluant à 30 litres en moyenne l'eau bue par chaque tête, on reste, d'après quelques essais, au-dessous de la réalité. Néanmoins, à ce taux, l'eau bue dans une année s'élèverait à plus d'un million de kilogrammes (1 095 000) qui contiendraient :

Carbonate de chaux...............	387 kilogr.
Carbonate de magnésie............	41
Sulfate de magnésie..............	129
Sulfate de soude.................	221
Sel marin........................	76
Silice...........................	22
Phosphates de chaux et de fer.....	Indéterminés.
	876 kilogr.

Ainsi, par l'eau qui abreuve le bétail, il arrive annuellement aux fumiers près de 900 kilogrammes de matières salines, qui comprennent la plupart des éléments minéraux nécessaires aux végétaux ; de la chaux, de la magnésie, de la soude, du soufre, du phosphore, du sel marin et de la silice. On comprend dès lors comment les plantes qui absorbent une masse d'eau considérable apportent, de la prairie irriguée, au domaine, de très-fortes quantités de sels alcalins et terreux qui, en dernier résultat, passent, en grande partie, aux engrais. Ce que certaines sources amènent continuellement de matières salines à la surface du sol est vraiment remarquable; le puits artésien de Grenelle, dont l'eau est considérée comme d'une grande pureté, en entraîne annuellement avec elle environ 60 000 kilogrammes (1). La proportion et la nature des substances

(1) D'après un renseignement que je dois à la complaisance de M. Mary, ingénieur en chef, chargé des eaux de Paris, le puits de Grenelle débite,

salines contenues dans les eaux potables sont d'ailleurs extrêmement variables ; aussi a-t-on reconnu que les sources, les rivières, ne sont pas fertilisantes au même degré ; et à une époque où l'on se préoccupe sérieusement de l'irrigation, je crois devoir répéter ce que j'ai déjà dit ailleurs : c'est que, sous le rapport agricole, une étude approfondie des eaux considérées relativement aux sels qu'elles renferment serait de la plus grande utilité (1).

MÉMOIRE

Sur le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages, à l'aide d'une nouvelle méthode ;

PAR M. A. LEVOL,

Aide-essayeur à la Monnaie.

Il est peu de sujets où la sagacité des chimistes se soit plus exercée que sur l'appréciation des caractères distinctifs propres à l'arsenic ; ils ont à cet égard imaginé des procédés extrêmement variés et délicats, pour parvenir à mettre en évidence les plus minimes quantités de cette substance ; mais, comme le but principal de leurs travaux se rattachait presque exclusivement aux recherches médico-légales, ils pouvaient, en général, se borner à constater l'existence du métalloïde sans s'appliquer à en déterminer la quantité, problème qui, la plupart du temps, eût augmenté sans

en moyenne, chaque jour 1 100 mètres cubes d'eau. Suivant l'analyse de M. Payen, on trouve qu'annuellement cette masse d'eau amène à la surface du sol :

Carbonate de chaux......	27 375 kilogr.
Carbonate de magnésie..	5 840
Carbonate de potasse.....	12 045
Sulfate de potasse.......	4 745
Chlorure de potassium...	4 380
Silice	2 190
Matières organiques	3 285
	59 860

(1) *Économie rurale*, tome II, page 252.

avantage réel les difficultés déjà très-grandes que présente d'ordinaire une simple recherche qualitative, dans les circonstances dont il s'agit.

Au contraire, pour l'examen chimique des métaux et alliages employés dans les arts, la détermination qualitative ne suffit plus et le dosage exact devient alors très-important, par cette raison que le contenu fort ou faible d'arsenic dans le cuivre, l'étain, le bronze, etc., déprécie suivant sa proportion leur valeur commerciale. Si l'on se rappelle cependant l'épithète de *minéraliseur* que les anciens métallurgistes appliquaient à l'arsenic ainsi qu'au soufre, pour caractériser l'association si fréquente que ces deux substances forment avec les métaux dans le sein de la terre, et, d'un autre côté, si l'on porte son attention sur les difficultés immenses qu'on éprouve dans l'industrie métallurgique pour dépouiller certains métaux usuels des dernières traces d'arsenic, on comprendra sans peine qu'il n'est guère de métaux neufs, et par suite d'alliages employés dans les arts, dont il ne fasse partie en quantités plus ou moins appréciables; néanmoins, il arrive tous les jours que des traces d'arsenic excessivement faibles, mais que l'on s'exagère en raison de l'extrême sensibilité des seuls moyens qualitatifs auxquels on s'arrête généralement, suffisent pour motiver le rejet de métaux de très-bonne qualité d'ailleurs, qui étaient destinés à l'usage des services publics. Il importerait donc alors, on le comprend, d'en venir à un dosage exact et d'abandonner dans ce cas les méthodes simplement qualitatives.

Pour la détermination pondérale de l'arsenic, on peut avoir recours aux procédés connus, excepté dans deux circonstances, celles oùla substance, soumise à l'analyse, renferme soit de l'étain, soit de l'antimoine; je me suis trouvé en présence de cette difficulté, en analysant des bronzes arsénifères, *dont le traitement par l'acide nitrique produisait une liqueur entièrement exempte d'arsenic, plus un hydrate de bioxyde d'étain arsénifère,* et cette obser-

ı que je fis relativement à l'étain, il y a déjà plusieurs
s, a été le point de départ du travail compris dans ce
ıire. Quant au fait en lui-même, il n'a rien qui doive
ɜndre, car on savait depuis longtemps que les acides
loïdiques ont une grande tendance à former des com-
ıons insolubles avec certains acides métalliques inso-
ı eux-mêmes.

ır plus de clarté dans ce qui va suivre, tout ce que
ıi d'abord sera relatif à l'étain; je parlerai en second
e l'antimoine.

'sque l'on traite par l'acide nitrique bouillant un étain
fère, on obtient, d'une part, une liqueur *sans arse-*
étain, de l'autre, un hydrate blanc, insoluble, très-
ıineux, contenant avec l'étain *tout l'arsenic* qu'il ren-
it, si le poids du métalloïde n'excédait pas toutefois,
vement à celui du métal, le rapport de 1 à 20(*). D'a-
ɥuelques pesées comparatives de l'hydrate d'étain pur
l'hydrate arsénifère, séchés à la même température,
:nier paraît renfermer l'arsenic à l'état d'acide arsé-
: il présente après sa dessiccation une certaine dureté
e diaphanéité qui donne à ses fragments l'aspect du
grossièrement pulvérisé; lorsqu'il est suffisamment
é d'arsenic, si on le porte à l'incandescence dans l'air,
ieux, dans un courant d'acide carbonique, il acquiert
ouleur noire qui paraît très-stable, tant qu'il reste à
des influences réductives. Les pesées semblent annon-
lans ce cas, qu'il y a eu réduction partielle; mais elles
pu me conduire à établir nettement la réaction : ce
ne présentait d'ailleurs ici qu'un intérêt très-secon-

ant de la sorte le moyen de récolter l'arsenic dans un

(*) La limite, déterminée par des tâtonnements, paraît pouvoir être fixée
nais j'adopte $\frac{1}{20}$ pour plus de sécurité dans les applications dont il
ırlé plus loin. En admettant ce rapport, il ne m'est jamais arrivé de
ver trace d'arsenic dans les liqueurs filtrées.

milieu même très-chargé d'acide nitrique libre, à l'aide de l'étain oxydé *agissant pour ainsi dire à l'instar du mercure, alors qu'il s'empare des métaux précieux dans l'amalgamation,* il me fut facile de comprendre l'utilité que l'analyse chimique pourrait en retirer si l'on parvenait ensuite à séparer l'un de l'autre l'étain et l'arsenic; car l'acrétion de poids que l'acide arsénique produit en se fixant sur l'hydrate d'étain ne me parut pas présenter une garantie suffisante et dont on pût se contenter, dans une analyse rigoureuse, pour en déduire la quantité d'arsenic. Avant de me mettre à l'œuvre pour chercher à résoudre ce nouveau problème, je me suis d'abord enquis de ce qui avait été publié sur ce sujet, mais je n'ai trouvé là-dessus que peu de chose dans les livres. M. H. Rose dit même, dans son *Traité d'Analyse chimique,* que la séparation de l'arsenic d'avec l'étain présente des difficultés qui n'ont pu être surmontées, et conséquemment, il n'indique aucune méthode; Margraff, toutefois, avait indiqué, pour effectuer cette séparation, l'emploi d'une espèce d'eau régale à laquelle Bayen et Charlard ont ensuite substitué l'acide chlorhydrique pur (1): or, ces chimistes ne recueillaient point l'hydrogène arsénié, mais seulement l'hydrure d'arsenic, qu'ils dosaient comme arsenic; ils ne pouvaient donc obtenir de cette manière qu'un résultat fort éloigné de la vérité. M. Berzelius a, depuis, appliqué à l'analyse quantitative, en la modifiant, une méthode qualitative de M. Wöhler (2): pour cela, étant donné l'étain arsénifère, il propose de le traiter par l'acide chlorhydrique, et de faire passer l'hydrogène arsénié sur du cuivre pesé, chauffé au rouge. Son indication est excessivement brève; il ne dit pas, par exemple, ce qu'il faut faire de l'hydrure qui résiste à l'action de l'acide chlorhydrique. Enfin, M. Elsner

---

(1) *Voir* les recherches sur l'étain de ces deux derniers chimistes.

(2) Traduction française du *Rapport annuel* de M. Berzelius, publié en 1841, page 104.

, de son côté, publié un procédé qui consiste à convertir n sulfures l'arsenic et l'étain, puis à réduire ensuite le nélange des deux sulfures par l'hydrogène à une température élevée. Bien que cette méthode eût été désapprouvée par M. Berzelius, j'ai néanmoins voulu m'assurer si, du noins, elle pouvait servir à séparer exactement l'étain et l'arsenic, quand bien même le dosage deviendrait impossible, par les raisons que ce savant chimiste a fait valoir (1); mais je dois dire qu'indépendamment de ce que l'arsenic séparé se trouve noyé dans un excès de soufre fondu, au milieu duquel il n'est pas facile de le mettre en évidence, l'étain métallique, obtenu comme résidu, en retient encore notablement; je dus donc renoncer à ce procédé, et je résolus dès lors d'entreprendre une série d'expériences ayant pour but d'obtenir s'il était possible, dans les circonstances où je me trouvais, la séparation exacte de l'arsenic et de l'étain contenus dans la combinaison oxydée à laquelle j'avais affaire, attendu que les autres procédés n'allaient pas à mon but, puisqu'ils ne s'appliquent qu'à l'arséniure d'étain, et non point à l'oxyde.

Je crois tout à fait inutile de rapporter ici les demi-succès, et à plus forte raison les insuccès nombreux qui furent le résultat de la voie des précipitations où je m'étais d'abord engagé, et que je dus enfin abandonner entièrement. Plus tard, ayant en vue la grande volatilité de l'arsenic, et bien que je fusse d'avance persuadé de l'impossibilité de décomposer l'arséniure d'étain par la chaleur seule, les conditions ne devant plus être les mêmes, je tentai la réduction par l'hydrogène, de l'arséniate de bioxyde d'étain dont il s'agit: pour cela, je le plaçai dans une petite nacelle de verre obtenue en fendant longitudinalement un tube cylindrique en deux parties égales, et relevant à la lampe les deux extrémités au niveau des bords; ayant donc placé dans

(1) Rapport annuel de M. Berzelius, publié en 1841, page 105.

ce petit vase un poids connu de mon arséniate, je l'introduisis dans un tube de verre vert traversé par un courant d'hydrogène lavé au nitrate d'argent, et j'entourai le tube de charbons ardents, de manière à le porter au rouge sombre. Ce ne fut point sans surprise que je vis pour la première fois avec quelle facilité la réduction s'opère complétement à une température assez modérée, en me rappelant la difficulté que l'on éprouve à réduire l'oxyde d'étain sur le charbon, au moyen de la flamme du chalumeau. J'obtins de cette manière l'étain en globules très-brillants et l'arsenic, dans l'intérieur du tube, sous forme d'un anneau déjà très-sensible, alors que l'arséniate soumis à l'expérience en renfermait même moins de 5 milligrammes; mais quelque précaution que j'eusse prise, soit en divisant la matière, soit en prolongeant l'action du feu, il resta toujours avec l'étain une partie d'arsenic qui n'était point négligeable (1). Cette circonstance est fâcheuse, non que l'analyse en soit rendue inexacte, mais parce qu'elle s'en trouve un peu compliquée; on n'a alors, en effet, rien de mieux à faire que de récolter l'arsenic en trois parties, ainsi qu'il suit :

1°. La partie sublimée dans l'intérieur du tube;

2°. Celle contenue daus l'hydrogène arsénié que l'on produit en traitant l'étain arsénifère restant dans la nacelle, par l'acide chlorhydrique ;

3°. Enfin, la très-petite quantité que recèle l'hydrure d'arsenic qui reste en suspension dans le chlorure d'étain après ce même traitement.

---

(1) Je m'assurai de son existence par le procédé de Bayen et Charlard, c'est-à-dire en traitant à chaud l'étain par l'acide chlorhydrique. Quelque rapide qu'eût été le courant d'hydrogène, j'ai toujours observé qu'en se refroidissant, les globules d'étain perdaient de leur éclat ; ce que j'attribue à la condensation à leur surface d'une portion de vapeur arsenicale faisant partie de l'atmosphère du tube : or, comme dans cette circonstance l'arsenic ne se combine point avec l'hydrogène, et, de plus, comme l'arséniure d'étain est indécomposable par la chaleur, un feu plus prolongé resterait très-vraisemblablement sans efficacité.

On fait passer l'hydrogène arsénié, préalablement lavé à la potasse caustique, dans du nitrate d'argent neutre où il se décompose complétement, comme l'a démontré M. Lassaigne; on dissout, au moyen d'acide nitrique, l'arsenic sublimé dans le tube de verre; enfin, après avoir mis sur un filtre l'hydrure arsenical et l'avoir bien lavé pour éliminer le chlorure d'étain, on décompose sur le filtre même cet hydrure au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, on ajoute un léger excès de chlorure alcalin au nitrate d'argent dans lequel a passé l'hydrogène arsénié, on filtre et l'on réunit la liqueur filtrée aux deux autres, pour les précipiter ensemble par l'hydrogène sulfuré; le sulfure d'arsenic que l'on obtient correspond à l'acide arsénieux, et de son poids on conclut l'arsenic.

Telle est la méthode à laquelle je me suis arrêté et que je n'hésite pas à recommander, malgré sa complication plutôt apparente que réelle; elle a l'avantage incontestable de fournir, en nature, la plus grande partie de l'arsenic avec tous ses caractères physiques si saillants, et sous ce rapport même, je ne doute pas qu'elle ne devienne utile dans les recherches médico-légales où cet avantage est surtout extrêmement précieux; à la vérité, je ne l'ai que très-peu étudié sous ce point de vue, qui m'éloignait de l'objet principal de mon travail, mais il me paraît mériter toute l'attention des chimistes qui se livrent habituellement à ce genre de recherches : pour en donner une idée, il me suffira de dire qu'à l'aide de cette méthode, j'ai pu reconnaître la présence de 3 milligrammes d'arsenic, ajoutés à l'état d'acide arsénieux dans 1 décilitre de vin rouge ou de vin blanc; environ 7 pour 100 de matière organique ayant été fixés sur l'oxyde d'étain arsénifère dans les deux essais, l'étain réduit se trouva alors fort divisé par le charbon provenant de cette matière, et à peine retenait-il quelques légères traces d'arsenic.

Il me reste maintenant à traiter des applications de cette méthode à l'analyse des métaux et alliages du commerce;

les détails dans lesquels je suis entré précédemment me permettront d'être très-bref, et je me bornerai à parler du cuivre, de l'étain et du bronze, parce que je pense qu'elle leur sera plus particulièrement applicable ; il sera d'ailleurs facile à chacun de l'étendre à d'autres cas moins importants, comme par exemple, au plomb, au nickel et à ses alliages, etc.

Ici une question se présente, et je ne puis aller plus avant sans l'avoir résolue; je veux parler de la forme sous laquelle il convient d'employer l'étain oxydé pour qu'il soit le plus apte à s'emparer de l'arsenic que je supposerai contenu dans un milieu plus ou moins complexe sous forme de dissolution nitrique, c'est-à-dire à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. A cet égard, l'expérience m'a appris que l'étain métallique ou l'étain oxydé d'avance au maximum présenterait divers inconvénients, et qu'il convient de l'employer dissous en lames minces dans l'acide nitrique froid et peu concentré; une pareille dissolution agit aisément sur toutes les molécules arsenicales, qu'elle enveloppe, et lorsque, par suite d'une élévation de température, le protoxyde d'étain, qui en fait partie, vient à être porté au maximum, le milieu se trouve alors parfaitement dépouillé d'arsenic, quelques minutes d'ébullition suffisent pour cela; et, ce qui est important à noter, le bioxyde d'étain, produit de cette manière, n'a pas, comme lorsqu'on le forme directement, l'inconvénient très-grave d'occasionner ces soubresauts qui paraissent dépendre de la grande densité qu'il acquiert dans ce cas.

Du dosage de l'arsenic dans le cuivre.

Il est assez rare de rencontrer dans le commerce du cuivre entièrement exempt d'arsenic; il existe une méthode analytique générale pour effectuer leur séparation et qui est également applicable dans les cas nombreux où l'arsenic se trouve combiné avec les métaux dont les sulfures comme CuS ne forment point de sulfosels solubles. Cette méthode,

bien connue de tous les chimistes, consiste à traiter les dissolutions métalliques arsenicales par les sulfures alcalins employés en excès, qui ont la propriété, si l'on observe attentivement certaines conditions assez minutieuses, de ne dissoudre complétement et uniquement que le sulfure arsenical. Sans vouloir en aucune manière me permettre de critiquer ici une méthode très-rationnelle qui a été prescrite par d'habiles analystes, et qui entre leurs mains a pu fournir d'excellents résultats, je ferai cependant observer qu'elle exige un temps fort long, et de la part de ceux qui la mettent en pratique, beaucoup de soins, d'habitude et de patience; quant à l'ingénieux procédé de M. Berthier, il ne serait, je pense, guère applicable ici, par cette raison que le cuivre commercial renferme presque toujours des traces plus ou moins notables de plomb et de fer, dont les oxydes sont insolubles dans l'ammoniaque, comme l'arséniate de sesquioxyde de fer lui-même (1). On a vu plus haut comment l'arsenic pouvait être récolté dans une dissolution nitrique (2), au moyen du peroxyde d'étain; d'après cela, il suffira d'ajouter à la dissolution nitrique du cuivre une quantité de nitrate de protoxyde d'étain proportionnée à la quantité d'arsenic que l'on y soupçonnera (3), de faire bouillir pendant quelques minutes, de

---

(1) Dans le procédé de M. Berthier, on dose l'arsenic sous l'influence d'un excès d'alcali, et dans le mien, au contraire, il faut que le milieu soit acide; il est assez remarquable que néanmoins ces deux procédés soient, théoriquement parlant, tout à fait analogues l'un par rapport à l'autre.

(2) Il va sans dire qu'il faudrait d'abord se débarrasser de l'acide chlorhydrique ou des chlorures s'il s'en trouvait.

(3) La proportion d'arsenic dans le cuivre du commerce s'élevant rarement au delà de quelques millièmes, 1 gramme d'étain suffira toujours amplement, même en supposant, ce qui est très-convenable, que l'on opère sur 15 ou 20 grammes de cuivre. Il convient de ne dissoudre cet étain qu'au moment d'employer la dissolution, parce que, comme on sait, elle ne tarde guère à se décomposer; cependant j'ai observé qu'une partie du métal reste longtemps dissoute, mais certainement à l'état de peroxyde, car elle ne précipite plus le chlorure d'or; ce doit donc être là, pour le dire en passant, la modification du bioxyde d'étain soluble dans l'acide nitrique.

filtrer et de sécher jusqu'à refus dans une étuve, puis d'opérer la réduction de toute la portion d'hydrate qui pourra être détachée du filtre; et, à cet égard, je dois dire que pour se rendre indépendant de la faculté hygroscopique de cette matière, il convient de ne l'extraire du filtre que lorsque son poids reste invariable dans le plateau de la balance, c'est-à-dire lorsqu'elle s'est saturée de l'humidité atmosphérique; rien n'est plus facile ensuite que de revenir au poids primitif et à la masse totale par un calcul fort simple. J'opère toujours sur un filtre double dont les deux parties séparées ont préalablement été équilibrées l'une avec l'autre, de sorte qu'il n'y a pas à tenir compte de l'humidité que le papier prend lui-même dans l'atmosphère, non plus que de son propre poids, si l'on place ensuite le filtre vide dans un plateau de la balance, et le filtre chargé, dans l'autre. Ces détails paraîtront peut-être trop minutieux; mais j'ai cru devoir les donner pour faciliter l'exécution du procédé aux chimistes qui seraient disposés à le mettre en pratique, et afin d'en assurer le succès entre leurs mains.

Du dosage de l'arsenic dans l'étain.

Si un étain arsénifère se trouvait exempt de métaux étrangers, il est clair que le traitement par l'acide nitrique deviendrait superflu, car il suffirait, pour doser l'arsenic dans un étain de cette nature, de le traiter par l'acide chlorhydrique, comme on l'a dit plus haut, c'est-à-dire en extrayant l'arsenic du gaz et de l'hydrure; mais il n'en est point ainsi d'ordinaire : indépendamment de l'arsenic, l'étain renferme le plus souvent du plomb, du cuivre, etc., en quantités fort variables et qu'il importe d'apprécier; le cuivre d'ailleurs, ayant la propriété de résister à l'acide chlorhydrique, il en résulterait un véritable embarras dans l'extraction de l'arsenic appartenant à l'hydrure avec lequel il resterait confondu. Il convient donc de commencer par *séparer* ces métaux au moyen de l'acide nitrique; cela posé,

voici comment l'analyse devra être dirigée. L'étain impur sera attaqué par l'acide nitrique bouillant, l'hydrate séché et pesé sera traité comme il vient d'être dit; si le résultat est négatif sous le rapport de l'arsenic, il suffira de peser l'étain, réduit à l'état métallique, pour connaître la quantité de ce métal pur contenu dans l'étain soumis à l'analyse; dans le cas contraire, on dosera l'arsenic comme il a été précédemment indiqué, et l'étain pourra être dosé dans le chlorure séparé de l'hydrure arsenical par les moyens ordinaires.

Du dosage de l'arsenic dans le bronze.

Après avoir exactement noté le poids de l'hydrate d'étain que pourra fournir une certaine quantité de cet alliage, on en réduira par l'hydrogène un poids connu, le plus fort possible pour plus d'exactitude; et pour la suite des opérations, cette analyse rentrera exactement dans le cas précédent.

Il me reste à parler de l'antimoine. Après avoir constaté l'affinité réciproque qui existe entre le peroxyde d'étain et l'acide arsénique, je me suis assuré qu'une affinité analogue s'exerce entre ce même acide et l'antimoine oxydé par l'acide nitrique. On sait que l'antimoine n'est point complétement insoluble dans l'acide nitrique, mais sa solubilité m'a semblé s'accroître encore par la présence de l'arsenic; du reste, la réduction par l'hydrogène peut servir à mettre l'arsenic en évidence dans le résidu comme dans le cas de l'étain; et de plus, d'après M. H. Rose, l'arséniure d'antimoine peut être décomposé d'une manière complète par la distillation, ce qu'il conteste avec raison pour l'arséniure d'étain; toutefois, l'insolubilité trop incomplète de l'antimoine ne m'a point permis de répéter pour ce métal ce que j'avais fait pour l'étain, du moins sous le point de vue de l'analyse quantitative.

Je terminerai en disant un mot sur l'analyse d'un alliage encore plus complexe que le bronze pur, et qu'il n'est pas

rare de rencontrer, car il constitue un grand nombre des sous français qui ont été fabriqués avec le métal des cloches refondues à l'époque de la Révolution, et même la plupart des cloches actuelles de nos églises. Il y a souvent dans cet alliage, indépendamment du cuivre et de l'étain qui en forment la base, de l'antimoine, du zinc, du plomb, des traces d'argent, d'arsenic, etc., et conséquemment, le traitement par l'acide nitrique produira un hydrate contenant, avec l'étain, l'antimoine et l'arsenic. Il sera cependant assez facile de séparer ces trois substances, en ayant égard aux données exposées précédemment; en effet, la réduction du résidu dans l'acide nitrique par l'hydrogène fournira déjà une partie notable de l'arsenic; en traitant par l'acide chlorhydrique l'alliage restant, le gaz dégagé en fournira une autre, la liqueur filtrée donnera l'étain, et finalement, la distillation, dans un courant d'hydrogène, du résidu sur lequel l'acide chlorhydrique aura épuisé son action, et qui ne contiendra plus que l'antimoine et l'arsenic, permettra de séparer l'une de l'autre ces deux substances, d'après l'indication de M. H. Rose.

NOTE

Sur un moyen d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans l'essai d'argent par le procédé de la voie humide;

PAR M. A. LEVOL,
Aide-essayeur à la Monnaie.

Depuis plus de quinze années que le procédé d'essai de l'argent par la voie humide a été établi par M. Gay-Lussac, et qu'il est, pour ainsi dire, soumis chaque jour à un contrôle nouveau, l'exactitude des résultats qu'il fournit n'a paru se démentir que dans deux circonstances particulières, heureusement fort rares, et que son illustre inventeur a lui-même signalées (1). Elles consistent dans la

(1) *Annales de Chimie et de Physiq.*, t. LVIII, p. 218, et t. LXIII, p. 334.

présence du soufre ou du mercure, dans l'argent soumis à l'essai : pour le soufre, en faisant connaître le mal, M. Gay-Lussac a en même temps indiqué le correctif, qui est parfait; quant au mercure, sa présence est facilement démontrée dans l'opération elle-même par des caractères certains, mais on n'avait encore indiqué aucun moyen de rendre au procédé la supériorité que la présence de ce métal semblait lui retirer.

En pareille circonstance, c'était un devoir pour tous les essayeurs de s'efforcer de parer à l'inconvénient dont il s'agit et de chercher à faire disparaître cette légère tache d'une méthode d'ailleurs si excellente : je m'en étais moi-même occupé sans succès dans les premiers temps; mais, ayant tout récemment repris cette question, j'ai été assez heureux pour parvenir à vaincre la difficulté de la manière suivante :

La prise d'essai étant dissoute à l'ordinaire dans 5 centimètres cubes d'acide nitrique marquant 32 degrés à l'aréomètre de Baumé, je sursature la dissolution au moyen de 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, j'ajoute ensuite la liqueur normale, puis je sursature l'excès d'ammoniaque par 20 centimètres cubes d'acide acétique, et je continue l'opération comme de coutume.

A l'aide de cette légère modification, faite, *pour ce cas exceptionnel seulement*, au procédé de M. Gay-Lussac, j'ai pu arriver à titrer exactement par la voie humide, en présence ou en l'absence du cuivre, de l'argent qui contenait 100 millièmes de mercure, c'est-à-dire $\frac{1}{10}$ de son poids, quantité très-supérieure assurément à celle qui pourrait se rencontrer accidentellement dans les lingots du commerce; aussi ai-je cru inutile d'aller au delà. Les liqueurs s'éclaircissent suffisamment par simple agitation, et le précipité se colore à la lumière, comme en l'absence du mercure.

Il m'a paru indifférent, pour l'exactitude des résultats, que la saturation de l'ammoniaque ait lieu avant ou après l'addition de la liqueur normale; cependant j'ai cru m'a-

percevoir que l'éclaircissement des liqueurs devenait plus difficile à obtenir dans la première condition.

Peut-être ne sera-t-il pas superflu de dire qu'il est très-facile de rétablir un essai d'argent mercurifère, fait sans modification, et dans lequel la présence du mercure se serait manifestée par la non-coloration du précipité sous l'influence de la lumière; pour cela, il suffit de dissoudre ce précipité dans l'ammoniaque concentrée, et de sursaturer par l'acide acétique.

J'emploie l'acide acétique *ordinaire* des marchands de produits chimiques, et quant à l'ammoniaque qu'ils vendent (hors le cas dont je viens de faire mention), je l'emploie étendue de son volume d'eau, pour éviter une réaction trop vive. Il va sans dire que ces deux réactifs doivent être parfaitement exempts de chlorures : on se les procure facilement tels dans le commerce.

Cette publication étant faite essentiellement sous un point de vue d'intérêt pratique, je pourrais me dispenser ici de toute interprétation théorique; je dirai cependant que je m'explique l'utilité de l'ammoniaque, en admettant qu'elle produit, avec le nitrate de bioxyde de mercure, le sel double que M. Thenard, dans la 6e édition de son *Traité de Chimie,* appelle *sous-azotate de bioxyde de mercure et d'ammoniaque*. Les chimistes qui ont étudié et analysé ce sel ne se sont point accordés sur sa composition, qui peut d'ailleurs être envisagée de diverses manières selon qu'on admet telle ou telle théorie de l'ammoniaque et de ses congénères, mais ils sont d'accord sur ses principales propriétés chimiques, et lui attribuent, entre autres, celle de résister à plusieurs agents très-énergiques; il n'est donc point surprenant qu'en vertu d'une telle stabilité, un pareil sel puisse surmonter l'affinité que présente au mercure qui en fait partie, le chlore contenu dans le sel marin, et qu'ainsi le résultat de l'essai ne soit plus affecté par la présence de ce métal, le chlore se portant alors exclusivement sur l'argent, et le sel mercuriel restant dissous, ainsi que je m'en

suis assuré; je dirai encore, à l'appui de cette explication, que dans toutes mes expériences, j'ai vu se confirmer entièrement l'assertion des mêmes chimistes sur la solubilité remarquable du sel dont il s'agit, dans l'ammoniaque, et surtout dans les sels ammoniacaux. Quant à l'acide acétique, il ne me paraît intervenir dans la réaction, autrement que pour saturer l'ammoniaque retenant en dissolution le chlorure d'argent; aussi, les acides nitrique et sulfurique pourraient-ils, jusqu'à un certain point, le remplacer; mais il serait indispensable que ces acides fussent très-dilués pour que l'on ne retombât pas sous leur influence dans les inconvénients attachés à la précipitation du mercure, et alors les liqueurs se trouveraient étendues de manière à rendre l'opération fort embarrassante.

Lettre de M. MILLON à Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

22 décembre 1845.

Dans un travail sur les acides sulfazotés inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 408, M. Fremy s'exprime ainsi: « Si mes observations s'étendent, comme je n'en » doute pas, à d'autres acides minéraux, l'histoire des acides » prendra désormais un développement nouveau; car à côté des » acides binaires viendront se placer des groupes nombreux d'a- » cides composés qui seront formés par la réunion des acides » à radicaux différents. »

Il semblerait résulter de ces expressions que les combinaisons de M. Fremy ont fourni, sinon le premier exemple, au moins la première démonstration de l'union variée de deux acides minéraux. Cette opinion est certainement éloignée de sa pensée, car elle serait aussi contraire que possible à la vérité. Mais, comme j'ai lieu de croire que la rédaction contre laquelle je m'inscris pourrait présenter à d'autres lecteurs le sens que j'ai craint d'y reconnaître, sans qu'ils aient d'aussi bonnes raisons que les miennes pour en établir la signification réelle, je vous demanderai la permission de rappeler que j'ai fourni dans un travail antérieur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 336) une exposition aussi complète que possible de la combinaison des acides minéraux entre eux. Après avoir décrit et analysé dix composés acides résultant de la combinaison de l'acide

sulfurique, tant avec l'acide iodique qu'avec deux nouveaux acides de l'iode, j'ai pu ajouter comme conclusion générale : « Il » faut admettre que les acides minéraux se combinent entre eux » au nombre de deux, de trois, et dans des proportions varia- » bles ; que ces combinaisons, dans les circonstances où elles se » produisent, possèdent la forme, la constitution et la stabilité » des combinaisons qui sont le mieux définies. »

M. Fremy insiste encore, dans le même Mémoire (page 479), sur le mode de combinaison des corps ; la manière dont il caractérise l'union particulière de plusieurs groupements m'a rappelé si exactement tout un travail de discussion qui porte sur le même objet, que je me crois encore ici autorisé à élever une réclamation ; ce travail, en faveur duquel je revendique mes droits, est inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 385 ; j'ai tâché d'y développer le mode de *combinaison intime* des corps. Ce sont des considérations auxquelles j'attache de la valeur, et sur lesquelles je me propose de revenir.

Observations de M. E. FREMY sur la Lettre de M. MILLON.

Comme le Mémoire de M. Millon sur l'acide iodique et celui que j'ai publié récemment sur les acides sulfazotés se trouvent insérés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, on pourra facilement apprécier la valeur de la réclamation de M. Millon et le degré de ressemblance qui peut exister entre les combinaisons de l'acide sulfurique et de l'acide iodique, et celles que j'ai examinées dans mes recherches sur les acides sulfazotés.

Quant aux idées théoriques que j'avais émises sur les groupements complexes et que M. Millon croit avoir énoncées avant moi, dans un travail sur *la combinaison intime des corps*, j'y attache peu d'importance ; et je les abandonne volontiers à M. Millon, quoique les phrases de son Mémoire ne me paraissent pas suffisamment claires pour justifier ses prétentions.

M. Millon croit aussi que j'ai voulu donner la première démonstration de l'union variée de deux acides minéraux, il est dans l'erreur : je connaissais depuis longtemps des exemples nombreux d'acides doubles, et principalement ceux qui sont formés par la combinaison de l'acide iodique avec plusieurs acides minéraux, qui ont été décrits par Humphry Davy de la manière la plus nette. Je me suis proposé seulement, dans mes recherches sur les acides sulfazotés, de faire connaître des combinaisons nouvelles, qui pourront peut-être donner quelque intérêt à ces groupements complexes, dont tous les chimistes admettaient l'existence avant le Mémoire de M. Millon sur l'acide iodique.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER [illegible]

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS À MIDI.
1	756,78	+ 9,6		756,29	+11,6		756,05	+11,1		753,89	+ 6,8		+12,0	+ 8,9	Couvert............	O.
2	748,99	+ 9,8		748,86	+11,0		751,45	+ 9,4		757,76	+ 5,3		+11,3	+ 6,1	Pluie par moments...	O.
3	759,29	+ 6,1		759,07	+ 8,5		757,87	+ 8,7		757,03	+ 8,5		+ 8,8	+ 3,5	Couvert............	S. S. O.
4	759,92	+ 9,0		760,89	+10,6		761,35	+ 9,4		761,64	+ 7,0		+11,0	+ 8,0	Nuageux............	O.
5	756,17	+ 8,5		755,35	+11,0		754,59	+10,3		753,98	+ 8,3		+11,3	+ 6,3	Couvert............	S. O.
6	756,80	+ 4,4		758,82	+ 7,6		760,28	+ 8,4		762,35	+ 4,0		+ 8,8	+ 3,3	Nuageux............	N. O.
7	761,15	+ 7,2		760,29	+ 9,0		759,19	+ 9,2		758,87	+ 8,4		+ 9,3	+ 4,0	Couvert............	S. O.
8	759,77	+ 7,1		759,40	+ 5,5		757,83	+ 7,9		758,53	+ 4,2		+ 8,3	+ 4,5	Pluie............	O.
9	759,07	+ 1,7		758,44	+ 4,2		758,38	+ 3,8		759,29	+ 0,7		+ 4,2	+ 0,1	Nuageux............	O. N. O.
10	762,60	— 0,5		763,40	+ 0,1		763,55	— 1,0		764,96	— 3,4		+ 0,5	— 1,3	Beau............	E. N. E.
11	762,40	— 4,4		761,02	— 1,1		759,22	+ 1,5		758,96	+ 1,6		+ 1,0	— 5,7	Beau............	O.
12	760,76	+ 1,8		761,42	+ 5,5		761,35	+ 5,7		762,65	+ 2,0		+ 6,0	— 4,1	Nuageux............	N. N. O.
13	761,95	+ 2,6		761,81	+ 5,1		761,51	+ 5,1		761,88	+ 4,2		+ 5,1	0,0	Couvert............	O.
14	761,35	+ 4,2		761,34	+ 5,9		761,02	+ 6,3		762,59	+ 5,0		+ 6,8	+ 2,3	Couvert............	O.
15	764,15	+ 4,8		763,85	+ 6,2		763,47	+ 6,6		764,04	+ 4,8		+ 7,0	+ 4,0	Couvert............	O.
16	763,31	+ 4,4		762,90	+ 6,6		762,34	+ 7,2		762,29	+ 5,5		+ 7,2	+ 2,5	Couvert............	O.
17	761,78	+ 6,6		760,88	+ 8,2		759,59	+ 9,2		758,93	+ 7,1		+ 9,0	+ 4,0	Couvert............	N. O.
18	756,67	+ 5,7		756,90	+ 6,7		756,47	+ 7,2		757,72	+ 6,0		+ 7,5	+ 4,0	Couvert............	O.
19	758,24	+ 2,2		758,38	+ 6,2		757,98	+ 6,5		759,72	+ 2,7		+ 7,3	+ 1,9	Nuageux............	N. E.
20	761,85	+ 0,6		761,92	+ 6,6		761,15	+ 7,8		762,18	+ 3,3		+ 8,0	— 2,0	Nuageux............	E. N. E.
21	763,30	+ 1,8		763,51	+ 6,2		763,26	+ 9,9		764,41	+ 5,0		+ 9,8	0,0	Couvert............	E.
22	762,73	+ 4,4		761,54	+11,1		760,14	+13,4		759,20	+ 9,2		+13,8	+ 1,5	Quelques nuages......	E. S. E.
23	757,33	+ 8,2		757,35	+10,1		756,86	+14,3		756,11	+10,9		+14,9	+ 7,3	Quelq. goutt. de pluie	S. E.
24	753,49	+10,5		753,07	+13,3		751,08	+14,2		749,18	+11,8		+14,7	+ 8,3	Couvert............	S. S. E
25	752,23	+12,4		753,01	+14,5		753,21	+15,0		755,97	+ 9,0		+15,0	+10,8	Nuageux............	S.
26	756,46	+ 7,8		755,54	+13,4		753,58	+16,4		752,72	+10,6		+16,5	+ 5,5	Beau............	S. S. E.
27	751,43	+10,8		750,56	+15,3		749,69	+16,0		749,66	+12,4		+16,1	+ 8,3	Nuageux............	S. S. E.
28	752,29	+13,0		753,22	+16,7		753,75	+18,0		756,68	+12,6		+18,1	+10,0	Nuageux............	S.
1	758,05	+ 6,3		758,08	+ 7,9		758,05	+ 7,7		759,13	+ 5,0		+ 8,6	+ 4,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	761,25	+ 2,9		761,04	+ 5,7		760,41	+ 6,3		761,10	+ 4,2		+ 6,5	+ 6,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,020
3	756,16	+ 8,6		755,73	+12,6		755,20	+14,6		755,49	+10,2		+14,9	+ 8,5	... Moy. du 21 au 28	Terr. 1,520
	758,65	+ 5,7		758,47	+ 8,8		758,08	+ 9,2		758,72	+ 6,2		+ 9,6	+ 3,6	... Moyenne du mois...... + 6°,6	

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XVI. (3me Série.)

Pages.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME SEIZIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



